COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 NOVEMBRE 1880 PRÉSIDENCE DE M. EDM. BECQUEREL.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THERMOCHIMIE. — Recherches sur l'isomérie: la benzine et le dipropargyle; par MM. Berthelot et Ogier.

« 1. C'est surtout par l'étude des corps isomères que l'influence de l'arrangement spécial des particules entrées en combinaison peut être discutée, indépendamment de l'influence qu'exercent la nature et la proportion relative des éléments eux-mêmes. Or, la chaleur dégagée mesure la somme des travaux accomplis dans la formation des corps isomères, sans définir d'ailleurs la suite ou la grandeur individuelle de ces travaux. Dès 1863 (¹), l'un de nous appela l'attention des chimistes et des physiciens sur les relations thermiques générales qui caractérisent la formation des isomères, relations qu'il demande la permission de résumer.

2. La polymérie est assimilable à la combinaison chimique et représente

⁽¹⁾ Leçon sur l'isomérie, professée devant la Société chimique de Paris, le 27 avril 1863, p. 1-254. Chez Hachette.

le cas spécial où les deux corps combinés se trouvent identiques ; elle est accompagnée de même, le plus souvent, par un dégagement de chaleur.

- » L'aptitude à se changer en polymères est surtout marquée dans les composés formés avec absorption de chaleur (¹) et contenant un excès d'énergie qui les rend comparables à des radicaux effectifs, et éminemment propres à s'unir par addition avec les autres corps. De là résultent, entre autres, les synthèses pyrogénées.
- » Le formène, au contraire, et les autres corps dont la formation est exothermique ont perdu trop d'énergie pour présenter la même aptitude à entrer en combinaison ou à se polymériser (²).
- 3. La métamérie, qui comprend l'ensemble des isoméries dites de structure ou de position, peut être rapportée, sous le point de vue thermique, à trois cas fondamentaux, savoir :
- » 1° La métamérie avec diversité de fonction chimique. Le cas le plus net est celui de deux corps résolubles avec une facilité inégale en générateurs plus simples, tels que l'éther acétique et l'acide butyrique, ou l'éther ordinaire et l'alcool butylique. Or, dans cette circonstance, le corps le plus stable est formé depuis les éléments avec un dégagement de chaleur plus considérable; sa production au moyen de l'autre isomère serait donc exothermique. Elle dégagerait + 40^{cai}, pour l'éther acétique changé en acide butyrique; + 12, pour l'éther ordinaire changé en alcool butylique. Elle répond à un accroissement de densité et de point d'ébullition (³).
- » La formation des corps nitrés, comparée avec celle des éthers nitreux, manifeste les mêmes relations (4).
- » 2º La métamérie avec similitude de fonction et identité de capacité de saturation. L'un de nous, qui a approfondi cette question (5) au point de vue thermique, a montré, par l'étude de divers composés, alcools, aldéhydes, acides isomères, que la transformation d'un alcool en son

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, 4° série, t. VI, p. 352; 1865.

⁽²⁾ Même Recueil, 4e série, t. XII, p. 94; 1867.

^(°) Leçon sur l'isomérie, p. 99. En général, dans la formation des composés chimiques, rapportés à l'état solide ou liquide, la diminution de la volatilité et celle du volume moléculaire sont corrélatives de la chaleur dégagée, p. 100 et 101 (1863).

⁽⁴⁾ Bulletin de la Société chimique, 2° série, t. XXVIII, p. 532 (1877).

⁽⁵⁾ Bulletin de la Société chimique, 2° série, t. XXVIII, p. 535 à 539.

isomère dégagerait peu de chaleur, même celle d'un alcool primaire en alcool secondaire; il en serait de même de celle d'un aldéhyde primaire en aldéhyde secondaire, et de celle des acides isomères, tels que l'acide éthylsulfurique et l'acide iséthionique; enfin les réactions semblables des corps métamères dégagent des quantités de chaleur voisines. Pour passer d'un corps donné à un métamère de même fonction et de même capacité de saturation, la somme des travaux accomplis est donc fort petite.

- » Les travaux ultérieurs de M. Louguinine et de M. Rechenberg confirment ces relations. Elles ne doivent être entendues d'ailleurs qu'avec certaines réserves. En effet, les fonctions des corps isomères ne sont presque jamais tout à fait identiques (sauf dans le cas de l'isomérie symétrique), pas plus que les chaleurs de formation elles-mêmes. Mais celles-ci doivent varier d'autant plus que les fonctions sont plus dissemblables.
- » 3° La métamérie avec similitude dans la fonction chimique et différence dans la capacité de saturation, autrement dite la kénomérie (¹), a pour type : le camphène, carbure spécialement apte à former un monochlorhydrate C²º H¹º H Cl et à en être régénéré, opposé au terpilène, carbure isomère, spécialement apte à former un dichlorhydrate C²⁰ H¹⁰, 2 H Cl et à en être régénéré.
- « Il semble (2), écrivait l'un de nous, que ces notions sont susceptibles d'être généralisées et appliquées à l'étude de tout corps incomplet, capable d'offrir plusieurs états isomériques de même condensation, mais correspondant à des capacités de saturation différentes. Ces capacités doivent répondre, toutes choses égales d'ailleurs, à des dégagements de chaleur d'autant plus grands, à partir des mêmes générateurs, que la capacité de saturation est diminuée davantage, en vertu d'une sorte de contraction du système moléculaire.... »
- » Les carbures incomplets du premier, deuxième, troisième, quatrième ordre, etc., étant envisagés comme formés par une perte d'hydrogène croissante, H², 2H², 3H², 4H² à partir des carbures forméniques C²ⁿH²ⁿ⁺²:
- * L'édifice moléculaire devient de moins en moins stable, à mesure que les parties vides s'y multiplient. Il doit s'y produire des rapprochements atomiques, capables de faire disparaître une partie des espaces vides. Ces rapprochements diminuent la capacité de saturation, en même temps qu'ils augmentent la stabilité relative du système. Ils doivent se traduire d'ailleurs par des dégagements de chaleur, corrélatifs du travail moléculaire qui s'accomplit au moment où l'édifice stable se constitue. »

⁽¹⁾ Leçons sur l'isomérie, p. 113 à 125.

⁽²⁾ Ibid., p. 120.

- » Après avoir expliqué, par ces considérations, la stabilité de la benzine et la différence qui existe entre la capacité théorique de saturation correspondant à sa formule (composé incomplet du quatrième ordre), qui devrait comporter l'addition de 8^{éq} de brome, de chlore, etc., et son caractère réel de composé en apparence saturé, on ajoutait en 1863 (p. 124):
- « Peut-être obtiendra-t-on un jour, à côté de la benzine, quatre autres carbures isomériques, et tels que l'un représente le composé incomplet du quatrième ordre, prévu par la théorie », les autres étant des carbures incomplets du troisième, deuxième et premier ordre, et même d'un caractère tout à fait saturé.
- » Les faits qui vont être exposés offrent une vérification singulièrement nette des prévisions rappelées dans les lignes précédentes.
- » 4. En effet, M. L. Henry, de l'Université de Louvain, dans le cours d'une suite remarquable de travaux sur les composés allyliques et leurs dérivés, a découvert, en 1872, un carbure d'hydrogène, le dipropargyle, qui offre précisément la même composition et la même formule que la benzine C¹²H⁶; son point d'ébullition est voisin (85° au lieu de 81). Sa densité est notablement moindre (0,82 au lieu de 0,89). Mais les deux corps se distinguent surtout par leur capacité de saturation et par leur stabilité. Tandis que la benzine rappelle par sa stabilité les carbures forméniques (¹) et n'est pas susceptible de polymérie; au contraire, le dipropargyle, corps fort altérable, peut fixer jusqu'à 8^{éq} de brome, conformément à la théorie, et il se polymérise aisément, comme nous le montrerons tout à l'heure. La constitution relative des deux carbures peut être exprimée par les formules suivantes:

Dipropargyle..... $C^6H^2[-][-][C^6H^4(-)(-)]$, dérivé de

 $l'hydrure\ de\ dipropylène: C^6\,H^6, (C^6\,H^8), ou\ C^6\,H^2[H^2]\,[H^2][C^6H^4(H^2)(H^2)],$

Benzine..... $(C^4H^2)(C^4H^2)(C^4H^2)$, dérivé de

l'hydrure d'éthylène : $C^4H^2(H^2)(H^2)(^2)$.

» C'est ce carbure que M. L. Henry a bien voulu mettre spontanément à notre disposition, avec une libéralité dont la Science ne saurait lui être

⁽¹⁾ Cependant elle s'unit directement, dans certaines conditions, au chlore, Cl6, et au brome, Br6, à la façon d'un carbure incomplet du troisième ordre.

⁽²⁾ L'acétylène lui-même résultant de l'assemblage deux par deux des résidus forméniques C²H⁴-H³, et le dipropargyle de l'assemblage trois à trois de ces mêmes résidus, on voit que les deux carbures isomères ont en définitive les mêmes générateurs éloignés; mais l'ordre des combinaisons successives est différent.

trop reconnaissante. Nous en avons déterminé les chaleurs de combustion et de formation, comparées avec celles de la benzine.

- » 5. La chaleur de combustion de la benzine a déjà été mesurée par nous (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XIII, p. 15; 1878). Cette substance, placée sur du coton, était vaporisée dans un courant d'air, et le mélange enflammé dans une atmosphère d'oxygène, au sein d'une chambre à combustion en verre. On a dû tenir compte des produits de combustion incomplète (oxyde de carbone et benzine), le nombre calculé d'après le seul poids de l'acide carbonique formé étant nécessairement trop élevé. C'est ainsi que nous avons obtenu 776^{cal} pour 78gr de benzine liquide.
- » Nous avons repris cette mesure dans la bombe calorimétrique. Le mélange de vapeur de benzine et d'oxygène détone aisément. Mais, contrairement à ce qui arrive pour tous les gaz ou vapeurs étudiés par nous jusqu'ici, la combustion n'est pas totale; quelques centièmes de benzine échappant, comme le montre la comparaison entre le poids initial de la benzine et le poids final de l'acide carbonique. Il ne se dépose point de charbon : ce qui nous a permis de tenir compte de la portion incomplètement brûlée, en admettant la formation de l'eau et de l'oxyde de carbone. $C^{12}H^6$ gaz $+ O^{30} = 6C^2O^4 + 3H^2O^2$ liquide, a dégagé (corrections faites), 790,5;777,7;778,3;781,6;791,3;779,7; moyenne : $+783^{Gal}$, 2.

» Le calcul, fait d'après CO² seul, surpasserait de 10 unités le chiffre pré-

cédent; mais ce calcul est évidemment erroné.

» On tire de là, pour la benzine gazeuse : + 776,0, valeur identique à celle de la combustion ordinaire; identité accidentelle d'ailleurs, les limites d'erreur s'élevant à 8^{cal} ou 10^{cal}. En définitive :

$$C^{12}(diamant) + H^6 = C^{12}H^6 \text{ gaz, absorbe..} - 12^{Cal}, 2; \text{ liquide:} - 5, o.$$
 $C^{12}(charbon) + H^6 = C^{12}H^6 \text{ gaz, dégage...} + 5^{Cal}, 8; \text{ liquide:} + 13, o.$

» La somme des travaux accomplis dans la formation de la benzine depuis les éléments est donc faible; la chaleur dégagée étant positive ou né-

gative, suivant l'état du carbone pris comme origine.

» 6. La combustion du dipropargyle a été exécutée également dans la bombe calorimétrique. Elle n'est pas non plus complète, quoi qu'on fasse, et elle donne toujours lieu à un dépôt de charbon. Cette circonstance paraît due à la promptitude avec laquelle le dipropargyle se transforme en polymères sous l'influence de l'échauffement (voir plus loin). La comparaison entre le poids initial du carbure et celui de l'acide carbonique permet d'évaluer la portion incomplètement brûlée. Dans les meilleures expériences

elle ne surpassait pas 1,9 centième du poids total; mais elle s'est élevée, dans d'autres, jusqu'à 6 centièmes. Nous avons tenu compte de cette portion, en supposant qu'elle répondait à une portion de carbure dont l'hydrogène seul brûle avec formation d'eau et précipitation de carbone : ce qui répond mieux aux conditions observées. Nous donnons d'ailleurs aussi la correction faite d'après la même convention que pour la benzine. La moyenne de dix combustions de dipropargyle

$$C^{12}H^6$$
 gaz + $O^{30} = 6C^2O^4 + 3H^2O^2$ liquide,

a donné + 853,6, en admettant que la partie incomplètement brûlée fournit du carbone et de l'eau; ou + 842,8, en supposant l'oxyde de carbone et l'eau. Le premier chiffre est évidemment le plus voisin de la réalité. Cette chaleur de combustion dépasse de près d'un dixième la chaleur de combustion de la benzine. Elle donne pour la chaleur de formation du dipropargyle gazeux

$$C^{12}$$
 (diamant) + $H^6 = C^{12}H^6$ gaz: -82,8; C^{12} (charbon)....-64,8.

» Le dipropargyle est donc formé avec une absorption de chaleur considérable; de même que l'acétylène (-61,1); l'allylène (-46,5); l'éthylène (-15,4), tous comptés à partir du diamant.

» Sa formation au moyen de l'acétylène dégagerait : + 100^{cal}, 5; celle de

la benzine dégageant presque le double : +171,1.

» La transformation même du dipropargyle en benzine: + 70,6. Elle serait accompagnée par un accroissement de densité (0,89 au lieu de 0,82), les points d'ébullition différant à peine (81° et 85°).

» Nous insistons sur le sens et l'ordre de grandeur de ces dégagements

de chaleur, plutôt que sur leur valeur absolue.

» 7. Les essais faits pour changer directement le dipropargyle en benzine n'ont pas donné de résultat; mais ils ont mis en évidence la grande aptitude du dipropargyle à se polymériser, conformément à la théorie. Chauffé en tube scellé à 225° (six heures), dans une atmosphère d'azote, le carbure s'est changéen un polymère fixe, résineux, insoluble dans l'éther; à peu prèscomme le styrolène. Ce polymère se décompose et se carbonise par la chaleur, mais sans régénérer de benzine; si ce n'est quelque trace obtenue vers le rouge. A 300° (une heure), le dipropargyle se détruit avec production d'un grand volume de gaz et d'une matière charbonneuse, sans benzine. L'acide nitrique fumant l'attaque violemment, en formant des résines nitrées, sans nitrobenzine. L'iode le polymérise, avec production de résines iodées.

Au contact de l'acide sulfurique il noircit et se dissout en grande partie: l'acide étendu d'eau ne reproduit pas de benzine, mais un hydrate volatil, dont l'odeur se confond avec celle de l'oxyde mésitylique dérivé de l'acétone.

- » 8. En résumé, et d'une manière générale, il y a dégagement de chaleur, c'est-à-dire perte d'énergie :
- » Soit lorsque plusieurs corps distincts se combinent pour former une substance nouvelle (combinaison proprement dite);
- » Soit lorsque plusieurs molécules identiques se réunissent pour former une substance plus condensée (polymérie);
- » Soit enfin lorsqu'un corps doué d'une certaine capacité de saturation se transforme en un corps isomère de même condensation, mais dont l'aptitude à s'unir par addition avec les autres corps est moindre (kénomérie). Il s'opère alors dans la substance une sorte de saturation interne, qui correspond à l'hypothèse désignée sous le nom d'échange d'atomicités entre les éléments. Nos études sur le terpilène, comparé au camphène (¹) et sur le dipropargyle, comparé à la benzine, donnent à ces notions une base plus solide et une signification mécanique. On conçoit d'ailleurs que des phénomènes de cet ordre puissent et doivent même se produire dans la formation d'un grand nombre d'autres composés, tels que les oxydes métalliques et les corps connus seulement sous un état unique, dont ces phénomènes diminuent la capacité de saturation ultérieure, prévue par les analogies; ils jouent un rôle très important dans la variation des propriétés physiques et chimiques qui accompagnent l'acte de la combinaison. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Sur la papaine. Nouvelle contribution à l'histoire des ferments solubles; par M. Ad. Wurtz.

« J'ai établi il y a quelque temps que, par sa composition et ses propriétés chimiques, la papaïne, ferment soluble du Carica papaya, se rapproche des matières albuminoïdes. Ayant continué mes recherches sur cette substance, je suis en mesure aujourd'hui de donner quelques détails sur son pouvoir digestif et d'émettre une idée sur son mode d'action. Pour apprécier l'énergie de son pouvoir digestif, on a opéré sur un pro-

⁽¹⁾ Voir aussi, sur les états du carbone : Annales de Chimie et de Physique, 4° série, t. IX, p. 476 (1866).

duit qui avait été purifié par le sous-acétate de plomb et dont l'analyse a été communiquée antérieurement.

- » Dans une expérience, on a fait digérer, avec ogr, 1 de cette papaïne, 100gr de fibrine humide délayés dans 500cc d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide prussique. Au bout de trente-six heures on a filtré, et l'on a recueilli un résidu insoluble de dyspeptone pesant 2gr,5 à l'état sec. La solution peptonique qui précipitait par l'acide nitrique ayant été additionnée de 500gr d'alcool, on a obtenu un abondant précipité de parapeptone qui pesait après dessiccation 8gr,9. La solution alcoolique a laissé après l'évaporation et la dessiccation un résidu qui pesait 10gr,3 et qui avait bruni. Ce résidu ayant été repris par l'eau, la solution n'a plus donné de précipité par l'acide nitrique; évaporée, elle a laissé un sirop fortement coloré en brun, et qui a laissé déposer des cristaux; ceux-ci ont été essorés et purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau, avec addition de charbon animal. On a obtenu ainsi une matière blanche cristallisée en lamelles et offrant l'aspect de la leucine.
- » Il résulte de cette expérience que la papaïne avait dissous mille fois son poids de fibrine humide, dont la plus grande partie a été transformée en peptone non précipitable par l'acide nitrique, et que, par suite d'une hydratation complète de la fibrine, il s'est même formé une petite quantité d'un corps amidé cristallisable. On sait qu'il en est de même dans les bonnes digestions pepsiniques.
- » Dans une autre expérience, ogr, o5 de la même papaïne ont fluidifié 100gr, c'est-à-dire deux mille fois leur poids, de fibrine humide, sauf un résidu de dyspeptone pesant 4gr, 2 après dessiccation. On fait d'ailleurs remarquer qu'à cette dyspeptone sont toujours mélangés divers débris, tels que poils, pailles, etc.
- » L'énergie de cette action digestive m'a porté à penser qu'à la longue le ferment, étant de nature albuminoïde, pourrait opérer sur lui-même, de façon à s'hydrater. L'expérience a vérifié cette prévision.
- » Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs semaines en tube scellé, à 50°, une solution aqueuse de papaïne, elle se trouble légèrement et renferme alors en dissolution un produit plus hydraté que la papaïne primitive. C'est ce qui résulte des expériences suivantes.
 - » 3gr de papaïne purifiée, renfermant, déduction faite des cendres,

Carbone	,				,								10	52,19
Hydrogène.											į	٠		7,12
Azote		Į,												16,4

ont été dissous dans 20° d'eau et chauffés pendant quinze jours à 50°; la solution s'est troublée et a laissé déposer 0gr, 064 d'une substance insoluble renfermant 0gr, 007 de cendres. La solution filtrée, évaporée dans le vide et précipitée par l'alcool, a fourni 1gr, 8 d'une papaïne blanche, qui a donné à l'analyse, déduction faite des cendres,

Carbone					•						é			51	,	20)
Hydrogène	i											0			1,	02	2

» L'eau mère alcoolique a fourni 0,65 d'un résidu dans lequel il s'est formé peu à peu des cristaux paraissant identiques avec la matière cristal-lisée azotée qu'on a retirée du suc de papaya, et sur laquelle on reviendra prochainement.

» 18^r, 5 de la papaine déjà modifiée par l'action de l'eau ont été redissous dans 20^{cc} d'eau, et la solution a été chauffée de nouveau pendant quinze jours à 50°. La solution précipitée par l'alcool a fourni un produit renfermant, déduction faite des cendres :

Carbone	50,46 50,5	2
Hydrogène	7,38	

» L'eau mère alcoolique, évaporée, a laissé un résidu incristallisable pesant ogr, 160.

» On le voit, par la seule digestion avec de l'eau à 50°, la composition de la papaïne s'est modifiée de telle sorte que le carbone y a baissé de 2 pour 100.

» Cette conclusion a été fortifiée par une nouvelle expérience. 5gr de papaine, renfermant

Carbone	k	٠										,		5	ŧ,	, 8	3
Hydrogène.		,	ı,								,			,	7 :	, 2	2

ayant été chauffés pendant deux mois à 50°, avec 20° d'eau, ont fourni une papaine renfermant

» A 100° l'action de l'eau sur la papaïne est encore plus prononcée. 4gr de papaïne, dissous dans 45cc d'eau, ont été chauffés pendant dix jours à 100° en vase clos. La liqueur a laissé déposer ogr, 084 d'un précipité qui ne renfermait que ogr, 0015 de cendres. Précipitée par l'alcool, cette solution

a donné un dépôt brunâtre renfermant, déduction faite des cendres,

Carbone			Z.											47,	66
Hydrogène											,			8,	14

» L'eau mère alcoolique a laissé après l'évaporation un résidu amorphe pesant 1gr, 114.

» Je mentionnerai, en terminant, d'autres expériences qui jetteront

peut-être quelque jour sur le mode d'action de la papaine.

» ogr, 3 de papaïne ayant été dissous dans 50° d'eau, on a fait digérer dans cette solution 10gr de fibrine. Au bont de vingt minutes, on a exprimé la liqueur et on a soumis la fibrine à des lavages longtemps prolongés à l'eau froide. Dans la liqueur obtenue par expression de la fibrine, on a fait digérer une nouvelle portion de fibrine (15gr), et au bout d'une demi-heure on a exprimé cette seconde portion de fibrine, qui a été lavée comme la première.

» L'une et l'autre portion (la première réduite à 7^{gr} par un commencement de digestion, la seconde à 14^{gr}) ont été digérées, à 40°, avec de l'eau pure; l'une et l'autre se sont dissoutes, la seconde laissant un résidu de 4^{gr} de dyspeptone humide.

» Dans ces deux expériences, les lavages avaient certainement éloigné le ferment dissous, et la fibrine lavée n'a pu être dissoute que par l'action d'une portion du ferment fixée sur elle, peut-être combinée avec elle. J'ajoute que l'eau pure, qui avait ainsi dissous de la fibrine impressionnée par la papaïne, a exercé une action digestive manifeste sur de la fibrine fraîche mise en contact avec elle. Le ferment fixé sur la fibrine à l'état insoluble s'est donc redissous par suite de l'hydratation de la fibrine.

» On pouvait objecter que ce ferment est retenu par la fibrine, en raison de la difficulté de faire pénétrer l'eau pure dans l'épaisseur des flocons. Pour répondre à cette objection on a fait l'expérience suivante.

» 17^{gr} de fibrine ont été divisés aussi finement que possible à l'aide de ciseaux, puis mis en contact pendant dix minutes à la température ordinaire avec une solution faible de papaïne, puis exprimés et lavés pendant une demi-heure sous un fort filet d'eau, enfin dix fois de suite, et avec expres sion, avec de l'eau distillée. La dernière eau de lavage, mise en contact, à 40°, avec de la fibrine, n'a pas dissous du jour au lendemain la moindre trace de cette substance. La fibrine ainsi impressionnée et lavée a été mise en digestion à 40° avec 75^{cc} d'eau pure. Le lendemain, la dissolution était complète, sauf un résidu de ogr, 17 de dyspeptone sèche.

- » Il est donc établi que la papaïne commence par se fixer sur la fibrine et que le produit insoluble, peut-être combinaison de fibrine et de papaïne, donne par l'action de l'eau les produits solubles de l'hydratation de la fibrine, en même temps que le ferment, redevenu libre, peut exercer son action sur une nouvelle portion de fibrine.
- » Cette action se trouverait ainsi ramenée à celle des agents chimiques proprement dits, l'acide sulfurique par exemple, dont de faibles quantités peuvent exercer une action hydratante, par suite de la formation éphémère de combinaisons qui se font et se défont sans cesse. »

MÉTALLURGIE. — Enrichissement des terres plombeuses, par un courant d'air forcé. Note de M. Delesse.

- « Aux environs de Génolhac, vers l'extrémité orientale du massif granitique formant la montagne de la Lozère, on a commencé à exploiter des filons de galène. On y rencontre très fréquemment des terres ferrugineuses, d'un jaune ocreux, qui contiennent des minerais de plomb et notamment du plomb phosphaté, se montrant souvent en prismes hexagonaux d'un beau vert; c'est surtout ce qu'on observe lorsque les filons métallifères sont encaissés dans le granit décomposé. Ces terres ne renferment guère plus de 7 pour 100 de plomb et, par conséquent, elles constituent un minerai très pauvre; mais, comme elles sont abondantes, d'une extraction facile et quelquefois même nécessaire, on a cherché à les enrichir par les procédés ordinaires de lavage. Malheureusement on n'a pu y réussir et alors, à l'emploi de l'eau, on a essayé de substituer celui de l'air.
- » Quelques expériences sur ce nouveau procédé ont été faites par MM. les ingénieurs des Mines Julien et de Castelnau, ainsi que par M. Rigaud, exploitant de Génolhac; il n'est pas inutile d'en faire connaître les résultats.
- » L'appareil employé pour enrichir les terres plombeuses a reçu le nom de trieur à soufflet. Il paraît devoir être utile dans les pays qui manquent d'eau, et déjà il a été essayé dans le sud de l'Espagne pour traiter des scories de plomb qui, en moyenne, contenaient seulement quelques centièmes de ce métal; toutefois son emploi a été abandonné. Sans entrer dans les détails de la construction de cet appareil, il suffira de dire qu'un soufflet force le vent à travers trois toiles métalliques superposées, dont les dimensions sont respectivement o^m,004, o^{mm}, 5, o^{mm}, 1. Le vent, ainsi parfaitement

divisé, arrive dans une boîte rectangulaire à l'extrémité de laquelle une trémie débite, d'une manière régulière, les matières pulvérulentes qu'il s'agit de classer. Ces matières sont mises en suspension dans l'air par les coups de vent très rapides qui sont produits par le soufflet, et elles s'avancent peu à peu vers l'autre extrémité de la boîte. Les parties stériles, étant les plus légères, sont facilement soulevées et entraînées dans le haut par le vent; tandis que les parties plombeuses, étant plus lourdes, se maintiennent surtout dans le fond, où l'ouverture d'une vanne permet de les recueillir. L'appareil fonctionne à peu près comme une sorte de bac à piston dans lequel l'eau serait remplacée par de l'air.

- » Des essais ont été entrepris avec cet appareil par MM. les ingénieurs de Castelnau et Julien : opérant sur 2^{mc} de terres ocreuses et plombeuses, ils ont déterminé le poids des divers produits obtenus successivement, ainsi que leur teneur en plomb et leur teneur en argent.
- » Les terres ont d'abord été séchées, puis classées par grosseurs au moyen de cribles à mailles carrées de o^m, 001, o^m, 002, o^m, 003, o^m, 004, o^m, 005 de côté. On a traité dans l'appareil seulement les nos 2, 3, 4, 5, parce que les numéros inférieurs sont trop petits pour que la séparation des parties métalliques puisse s'opérer convenablement.
- » En moyenne, ces terres avaient une teneur en plomb de 7, 4 pour 100 et une teneur de 81gr d'argent au quintal de plomb; mais, après l'opération préparatoire du criblage, tandis que la teneur en plomb dépassait 9 pour 100 pour le n° 1 et était encore voisine de 9 pour le n° 2, elle diminuait au contraire successivement pour les numéros supérieurs, et même elle devenait moindre que 2 pour 100 pour le n° 5 : ce résultat doit sans doute être attribué à la grande friabilité du plomb phosphaté, dont les débris augmentaient dans les numéros plus petits.
- » Quant à la proportion d'argent, si l'on s'en rapporte aux essais, elle a varié en sens inverse de celle du plomb.
- » Citons quelques exemples. Une première opération de triage dans l'appareil à soufflet a donné environ 14 pour 100 de plomb pour le n° 2 et sculement 10 pour 100 pour le n° 5. Puis, en repassant une seconde fois dans ce même appareil les poudres enrichies, on a obtenu à peu près 27 pour 100 de plomb pour le riche du n° 2, et 24 pour 100 pour le riche du n° 5.
- » D'un autre côté, dans toutes les poudres enrichies, si la teneur en plomb augmente, la teneur en argent paraît diminuer notablement; car, dans les essais qui viennent d'être mentionnés, la teneur en argent des

poudres enrichies n'a pas dépassé 55^{gr} au quintal de plomb, tandis qu'elle atteignait 81^{gr} dans les terres ocreuses sortant de la mine.

- D'après ces résultats, on voit que théoriquement il est possible, par une série d'opérations, d'enrichir des terres plombeuses et de les transformer en minerais marchands au moyen du trieur à soufflet. Mais il faut observer que les terres dont le grain est très fin ou microscopique ne sont pas susceptibles d'être traitées avantageusement dans cet appareil; et ce sont malheureusement celles dont la teneur en plomb est la plus élevée. De plus, la teneur en argent semble diminuer dans la terre enrichie en plomb.
- » On a essayé de traiter dans le trieur à soufflet les minerais de galène de Génolhac ayant une gangue quartzeuse et dolomitique; toutefois on n'a pas obtenu des résultats satisfaisants.
- » Dans l'état actuel de la métallurgie du plomb, qu'on produit en si grande quantité et à des prix si bas en Amérique, on peut donc douter que le procédé devienne véritablement économique. Il faut d'ailleurs ajouter que les poussières plombeuses auxquelles il donne lieu le rendraient très insalubre pour les ouvriers et que, à cet égard, il réclame des améliorations.
- » Quoi qu'il en soit, le trieur à soufflet mérite d'être signalé comme un appareil permettant d'opérer par l'air une préparation mécanique et de classer, d'après leur densité, des matières pulvérulentes qui ne se laissent pas séparer par l'eau. »

ANTHROPOLOGIE. — Observations de M. DE QUATREFAGES à propos du livre de M. le marquis de Nadaillac, intitulé « Les premiers hommes et les temps préhistoriques ».

- « Le titre du livre de M. de Nadaillac dit assez quel est le sujet de l'Ouvrage. J'ajouterai que le texte répond fort bien à ce que promet ce titre, quelque nombreux et complexes que soient les faits que l'auteur avait à résumer. J'ai toutefois à faire une observation relative à ce qu'il dit de la question de l'homme tertiaire en Portugal.
- » M. de Nadaillac rappelle que, à la suite des premières communications de M. Ribeiro, des doutes sérieux s'élevèrent dans l'esprit de divers géologues, relativement à l'âge des couches dans lesquelles avaient été rencontrés les silex, regardés par le savant portugais comme ayant été taillés par la main

de l'homme. Il déclare, en outre, qu'il lui a été impossible de reconnaître sur ces silex les traces d'un travail humain, et exprime le désir que le prochain Congrès éclaircisse ces diverses questions.

» Ce vœu a été rempli, au moins en partie. La question géologique a été entièrement résolue. Les géologues du Congrès, qui s'est réuni cette année à Lisbonne, ont parcouru les terrains sur lesquels les appelaient M. Ribeiro et ses collègues. Ils ont été unanimes pour les regarder comme miocènes.

» La question anthropologique est moins avancée. Dans l'excursion faite à Otta par le Congrès, des silex taillés ont été trouvés en place; mais appartenaient-ils vraiment à la formation tertiaire, ou bien avaient-ils été amenés à la surface du sol par quelque circonstance fortuite? Les signes de travail humain que l'on croyait y reconnaître étaient-ils suffisants? Quelques-uns des juges les plus compétents ont répondu affirmativement, d'autres négativement; d'autres enfin se sont abstenus. Je suis au nombre de ces derniers; mais il me paraît évident que la balance des probabilités commence à pencher du côté de ceux qui, avec MM. Ribeiro, Delgado, Cartailhac, de Mortillet, etc., croient que l'homme existait en Portugal à l'époque tertiaire. »

TÉRATOLOGIE. — Observations à propos de la publication des « OEuvres du D^r Guérin » (livraisons 1 à 3); par M. DE QUATREFAGES.

« L'étude des monstruosités a vivement attiré l'attention du monde savant pendant presque tout le premier tiers de ce siècle. Il en est autrement aujourd'hui. S'occuper de Tératologie, c'est travailler pour les naturalistes seuls, et encore bon nombre de ces derniers n'attachent qu'un intérêt secondaire aux recherches de cette nature. On doit savoir d'autant plus de gré aux hommes qui se consacrent à ces études, qui touchent, en définitive, aux questions les plus délicates et les plus générales de l'Embryogénie. Aussi l'Académie a-t-elle récompensé naguère les travaux de M. Dareste; elle accueillera certainement avec la même faveur le livre que M. Guérin publie à ses propres frais.

» Ces deux tératologistes avaient, on le sait, des points de départ différents: M. Dareste est essentiellement naturaliste, M. Guérin médecin. Le premier a cherché à découvrir par l'expérimentation et l'observation directe l'origine et la marche de la monstruosité; le second a demandé des enseignements à la dissection minutieuse des monstres, dont il reproduit les

moindres détails anatomiques dans des Planches remarquement exécutées. Cette différence dans les habitudes de l'esprit et dans les procédés d'étude est peut-être pour une part dans les divergences d'opinion qui séparent les deux auteurs relativement aux causes de la monstruosité. M. Dareste se rattache d'une manière à peu près absolue à la théorie des arrêts de développement; M. Guérin en appelle jusqu'ici presque exclusivement à une cause pathologique, à la rétraction musculaire, engendrée elle-même par une affection du système nerveux. Pour juger cette doctrine, il faut attendre qu'elle ait été exposée en entier; mais, dès à présent, on peut dire que le livre de M. Guérin aura rendu un service des plus sérieux à la Tératologie en représentant d'une manière remarquable un des côtés de cette Science. »

MÉMOIRES LUS.

ANATOMIE ANIMALE. — Sur la disposition des vertèbres cervicales chez les Chéloniens. Note de M. L. VAILLANT.

- « La portion cervicale du rachis chez les Chéloniens est toujours constituée par la réunion de huit vertèbres, en considérant les trois pièces atloïdiennes et l'odontoïde comme n'en formant qu'une, mais ces éléments peuvent être très diversement agencés, comme en fera juger l'étude des articulations des centrums, dont seuls il sera question dans cette Note.
- » On rencontre là en premier lieu toutes les combinaisons des surfaces articulaires, car on peut y trouver des vertèbres procœliennes, type le plus habituel chez les Reptiles, des vertèbres opisthocœliennes, des vertèbres amphicœliennes, des vertèbres amphicœliennes, des vertèbres amphicæliennes ou biconvexes. La complication plus ou moins grande des surfaces articulaires de ces mêmes centrums présente en outre des différences physiologiques importantes. Dans certains cas ce sont des surfaces hémisphériques simples donnant une sorte d'articulation énarthrodiale; d'autres fois les extrémités sont élargies transversalement et même montrent sur l'une des vertèbres deux saillies hémisphériques placées côte à côte, sur l'autre deux cotyles correspondantes; dans ce cas, les seuls mouvements possibles étant la flexion et l'extension, on a un véritable ginglyme.
- » Si l'on considère la disposition des surfaces, une seule espèce jusqu'ici, le Pyxis arachnoides, a toutes les vertèbres procœliennes; le fait est surtout remarquable en ce qui concerne la vertèbre atlo-odontoïde, laquelle, dans

toutes les Tortues étudiées, est amphicœlienne. Les Trionyx, Cycloderma et Emyda, c'est-à-dire les genres composant la famille des Trionychidées, tous très voisins les uns des autres, ont, avec la vertèbre atlo-odontoïde amphicœlienne suivant le type habituel, sept vertèbres postérieures toutes opisthocœliennes; il peut, il est vrai, y avoir doute pour la huitième, laquelle n'est pas directement en rapport avec le corps de la première dorsale, ces deux os présentant l'un en face de l'autre des extrémités atténuées que des ligaments réunissent. La jonction de ces deux vertèbres est uniquement effectuée par les apophyses articulaires formant une charnière, un ginglyme si parfait, que, dans la flexion complète, les faces inférieures des corps vertébraux s'appliquent l'une contre l'autre.

» Les Chéloniens appartenant aux groupes désignés par Duméril et Bibron sous les noms de Chersites, d'Elodites cryptodères et de Thalassites, à l'exception des Pyxides citées plus haut, offrent une ou deux vertèbres amphicyrtiennes occupant des positions différentes suivant les espèces; la présence de ces centrums biconvexes amène une plus grande variété pour la disposition des surfaces articulaires des autres vertebres. Ainsi la Cistude d'Europe et la Tortue marginée ont deux vertèbres amphicyrtiennes, la quatrième et la huitième; les deuxième et troisième sont opisthocœliennes, les cinquième et sixième procœliennes, la septième est amphicœlienne. Cet arrangement paraît le plus habituel dans les genres Testudo, Cistudo, Emys, cependant il n'est pas général. Dans le Testudo græca, le Cinixys Belliana, l'Emys ornata et plusieurs espèces analogues, la première des vertèbres amphicyrtiennes se trouve avancée au troisième rang; il n'y a qu'une vertèbre opisthocœlienne, laquelle la précède; les trois vertèbres qui la suivent sont procœliennes. Enfin sur une espèce indéterminée, mais qui certainement appartient à l'un des genres précédents, la première des vertèbres amphicyrtiennes se trouve au second rang, directement en rapport avec l'atlo-odontoïde; les quatre vertèbres suivantes, jusqu'à la sixième, sont procœliennes, la septième et la huitième restant, comme dans les espèces déjà citées, celle-là amphicœlienne, celle-ci amphicyrtienne.

» Les Cinosternes, les Staurotypes, les Émysaures et les Tortues de mer ne présentent à la région cervicale qu'une seule vertèbre amphicyrtienne, qui est tantôt la quatrième, Cinosternon pensylvanicum, Thalassochelys caretta, tantôt la troisième, Staurotypus odoratus; toutes les vertèbres qui précèdent, sauf l'atlo-odontoïde, sont opisthocœliennes, toutes celles qui suivent procœliennes.

» Ces dispositions variées des vertèbres se compliquent encore par la

présence des articulations ginglymoïdes, lesquelles occupent toujours la partie postérieure de la région, mais en nombre différent suivant l'espèce que l'on considère. En désignant l'articulation des deux vertèbres consécutives par le chiffre indiquant le rang de la vertèbre antérieure, on trouve que dans la Cistudo orbicularis, l'Emys ornata, il existe trois ginglymes, articulations cinquième, sixième et septième; il n'y en a que deux dans les Testudo marginata, Testudo græca, Pixis arachnoides, Cinosternon pensylvanicum, Staurotypus odoratus, articulations sixième et septième. Les Tortues de mer ne paraissent présenter qu'une articulation ginglymoïdale, la septième, et, quant aux Trionychida, les uns en offrent deux, Cycloderma Aubryi, Trionyx ægyptiacus, les autres une seule, Trionyx javanicus, Emyda granosa. Pour les vertèbres des Trionychidées aussi bien que pour celles des Thalassites, le mode d'articulation amphiarthrodial avec interposition de tissu fibro-cartilagineux très lâche rend souvent difficile l'interprétation de ces faits, les os secs isolés ne traduisant pas toujours d'une manière exacte ce qu'on observe sur ces mêmes parties revêtues de leurs cartilages.

» Ces articulations ginglymoïdes, telles qu'elles viennent d'être décrites, sont en rapport avec la faculté plus ou moins grande qu'ont les animaux sur lesquels on les rencontre de replier le cou dans le plan vertical pour abriter leur tête sous la carapace. Dans les Tortues pleurodères, où ce reploiement se fait dans le sens horizontal, elles font défaut : des ginglymes latéraux d'une autre nature, résultant de la disposition spéciale des apophyses articulaires, les remplacent. Pour ces Tortues, on observe cependant aux articulations des centrums des faits de même ordre que ceux cités plus haut, quant au nombre et à la position des corps vertébraux amphicyrtiens. Dans la Chelonida longicollis il en existe deux occupant le cinquième et le huitième rang; les vertèbres 2, 3 et 4 sont opisthocœliennes, la sixième est procœlienne, la septième amphicœlienne. Chez le Sternothærus castaneus, c'est la seconde vertèbre qui est amphicyrtienne; toutes les suivantes sont procœliennes.

» Bien que ces différences dans le mode d'articulation des centrums ne puissent pas sans doute être regardées comme ayant toutes la même importance, la position variable de la première vertèbre amphicyrtienne ne paraissant pas avoir la même valeur physiologique que le nombre des articulations ginglymoïdales, il n'en est pas moins singulier de constater ces variations pour une partie fondamentale du squelette dans l'ordre si naturel des Chéloniens. Il faut remarquer toutefois que ce groupe renferme des êtres ayant des manières de vivre très variées et que, par suite de leur

conformation spéciale, les mouvements des membres étant très limités et le corps enveloppé d'une carapace rigide, la tête et le cou sont les seules parties qui permettent à ces animaux de se mettre en rapport par le toucher avec les objets extérieurs. Ces faits seront développés dans un Mémoire, accompagné de Planches, actuellement sous presse. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — Recherches expérimentales sur la chaleur de l'homme pendant le mouvement; par M. L.-A. Bonnal. (Extrait.)

- « Dans une Note présentée à l'Académie le 28 octobre 1879, j'ai fait connaître, d'après mes expériences, les oscillations diurnes et nocturnes que subit la chaleur de l'homme lorsqu'il est au lit, c'est-à-dire à l'état de repos complet. Je viens aujourd'hui présenter le résultat de mes recherches sur les variations qu'éprouve la chaleur animale pendant le mouvement....
- » Mes expériences, poursuivies pendant quatre années et s'élevant à cent cinquante environ, dont plusieurs ont été faites simultanément sur quatre sujets, peuvent se résumer dans les conclusions suivantes :
- » 1º Tout exercice musculaire, même de courte durée, a toujours pour conséquence d'élever la température de la chaleur rectale. Cette élévation, qui dépasse rarement 38°,6, se produit à toute heure du jour et de la nuit, avant ou après un repas, et quels que soient l'âge, le sexe du sujet, et les circonstances météorologiques.
- » 2º L'augmentation de la chaleur rectale, lorsqu'on passe de l'état de repos à celui de mouvement, n'est en rapport direct ni avec la durée de l'exercice ni avec la fatigue apparente se traduisant par des troubles physiologiques.
- » 3º Pour un même exercice, exécuté dans des conditions identiques, l'élévation de la température rectale peut varier d'un individu à l'autre et aussi chez le même individu.
- » 4° L'altitude, l'état de l'atmosphère, l'énergie des mouvements musculaires, la nature et l'ampleur des vêtements ont, pour un même exercice, accompli dans un même temps, une influence très manifeste sur l'élévation de la chaleur rectale, et surtout sur la rapidité de cette élévation.
- » 5° L'absence ou l'abondance de la transpiration n'ont pas une influence appréciable sur les variations de la température animale pendant le mouvement.

- » 6° Le repos qui succède à un exercice quelconque détermine toujours un abaissement de la température rectale. Cet abaissement est d'autant plus grand et d'autant plus rapide que l'exercice a été plus court. Le repos serait-il le moyen à l'aide duquel l'organisme lutterait contre une trop grande élévation de la chaleur animale?
- » 7° Tout exercice rapide qui amène une grande accélération du pouls et de la respiration abaisse la température périphérique (bouche, aisselle, pli de l'aîne). Celle-ci se relève aussitôt qu'on se repose, et, après un certain temps, les températures périphérique et rectale s'équilibrent ou reprennent leur différence normale (0°, 2 ou 0°, 3).
- » 8° L'amplitude des oscillations de la chaleur rectale pendant le mouvement peut atteindre momentanément 39°,5, comme je l'ai constaté le 14 novembre 1880 chez le coureur Delatouche, surnommé l'homme-cheval, âgé de trente et un ans; il venait de faire une course de 18km,480 en une heure et demie sans s'arrêter: après cette course, il ne s'est produit d'autre trouble qu'une élévation du pouls (cent quarante-cinq pulsations), sans accélération de la respiration.
- » 9° Si la température rectale est au-dessous de 37°, fût-ce même 36°, un exercice modéré (marche de vingt à vingt-cinq minutes sur un plan horizontal, action de faire sa toilette) la porte à 37°; mais, si la température est supérieure à 37°, le même exercice ne l'élève que de 0°, 2 à 0°, 4 °C.
- » 10° Dans une montée rapide, c'est presque toujours après la première demi-heure que la température rectale est le plus élevée; ensuite, si l'on continue à monter, elle peut rester stationnaire, s'élever de 0°,1 à 0°,3, ou même descendre de 0°,1 à 0°,2.
- » 11° Pour un même trajet parcouru dans le même temps, toutes choses restant égales d'ailleurs, l'élévation de la température rectale est plus grande et surtout plus rapide si l'on marche sur un plan ascendant que sur un plan descendant ou horizontal.
- » 12° La gymnastique, dans la position horizontale et limitée aux membres supérieurs, maintient le degré de la température initiale, alors même que le sujet est vêtu d'un léger maillot de laine et que la salle est à 12° C.
- » 13° La gymnastique, limitée aux membres inférieurs, peut, en trente minutes, élever la chaleur rectale de 0°, 3 à 0°, 7, suivant qu'elle est plus ou moins élevée avant l'exercice.
- » 1/4° Les variations que subit la chaleur pendant le mouvement font comprendre, en grande partie, pourquoi les divers expérimentateurs qui ont cherché à établir le chiffre de la chaleur normale de l'homme sont arrivés

à des résultats parfois si différents, tout en explorant la même région ou une région similaire.

- » 15° Les températures centrale et périphérique pouvant présenter entre elles des écarts très grands, il est indispensable de les prendre à la fois l'une et l'autre.
- » 16° S'il est impossible de nier que l'exercice a toujours pour conséquence d'activer la respiration et les combustions internes, il résulte de mes expériences que l'application rigoureuse des lois de la Mécanique à l'organisme humain ne paraît pas justifiée. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

VITICULTURE. — Etudes sur les mœurs du Phylloxera pendant la période d'août à novembre 1880. Lettre de M. Fabre, délégué de l'Académie, adressée à M. Dumas.

(Renvoi à la Commission du Phylloxera).

- « J'ai commencé mes observations sur le ravageur de la vigne vers la fin du mois de juillet, c'est-à-dire à l'époque où l'Académie m'a fait l'honneur de me nommer son délégué dans la question du Phylloxera.
- » Mon champ d'études a été le territoire de Sérignan (Vaucluse), l'un des points les plus maltraités par le fléau, où l'on ne voit plus, au lieu des magnifiques vignobles d'autrefois, que de rares vignes, souffreteuses, renouvelées par d'obstinées replantations à mesure qu'elles périssent.
- » Mes recherches n'embrassent encore qu'une période trop courte pour me permettre des développements circonstanciés, d'où la pratique puisse retirer quelque fruit. J'ai recueilli des négations encore plus que des affirmations; des problèmes ont surgi, des soupçons se sont élevés, soupçons et problèmes que je vais exposer avec l'extrême réserve que m'impose un sujet encore enveloppé pour moi d'épais nuages.
- » Mon attention s'est principalement portée sur les modes de migration, de diffusion du parasite. De nombreux tubes de verre, fermés à l'un et l'autre bout par un tampon de coton, contenaient chacun un fragment de racine envahi par le Phylloxera à divers degrés de développement. Quelques-uns de ces fragments, les plus menus, étaient chargés surtout de jeunes et d'œuss récemment pondus. En peu de jours, dans le courant

d'août, ils se desséchaient, et j'assistais alors, dans la plupart des cas, au spectacle que voici.

- » La population parasite, consistant en jeunes, éclos pour le plus grand nombre dans le tube, abandonnait l'aride radicelle et se mettait à errer au hasard dans tous les sens de sa prison de verre, avec une activité rendue plus frappante par l'habituelle immobilité de l'insecte. Cela me rappelait les allées et venues affairées des jeunes larves de Sitaris et autres Méloïdes, lorsqu'au printemps elles quittent le gîte d'hiver pour se fixer sur la toison d'un hyménoptère.
- » Il importait de suivre dans leurs moindres détails ces pérégrinations obstinées, car j'avais évidemment devant moi les tentatives faites par le parasite en vue d'un déménagement vers un but à déterminer. Je constatais aussi que la plupart de mes captifs, après avoir longtemps erré, s'insinuaient dans le tampon de coton terminant de part et d'autre le tube, s'engageaient dans la masse filamenteuse autant que les forces le leur permettaient, puis y restaient immobiles, paralysés sans doute par l'obstacle de l'ouate. Si je remplaçais le coton par un bouchon de liège, c'est dans l'étroite fissure entre ce bouchon et la paroi de verre qu'ils venaient se loger et se tenir immobiles, incapables de se porter plus avant.
- » Ces faits se passaient en pleine lumière, les tubes étant à découvert sur une table. La pensée me vint d'expérimenter l'influence de la lumière et de l'obscurité, pour connaître vers quel but tendait la population en déménagement. A cet effet, je choisis le tube le mieux peuplé, celui où les jeunes pucerons se montrent le plus actifs, et je l'enveloppe d'un cylindre de papier assez épais pour intercepter toute lumière. Ce cylindre opaque est un peu plus court que le tube, de manière que celui-ci déborde, mais par une extrémité seulement, de o^m, oo5. Il me suffit de refouler le tube dans son étui de papier, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, pour faire émerger soit l'une soit l'autre des extrémités, et les soumettre ainsi alternativement à l'influence de la lumière et de l'obscurité. Enfin le tube est disposé verticalement, le bout éclairé en haut.
- » Armé d'une loupe, je suis les résultats de mon expérience. L'attente n'est pas longue. Je vois les insectes situés dans la partie du tube obombrée par l'étui grimper activement sur la paroi du verre, gagner le haut et venir s'insinuer dans le tampon d'ouate. En peu de minutes, tous sont accourus à la lumière. Les parasites étant immobiles entre les filaments du coton, je refoule le tube dans son étui pour éclairer la partie inférieure et mettre dans l'obscurité la partie supérieure. En ce moment, je ne vois en

bas que quelques retardataires, ou même le plus souvent je n'en trouve aucun. Toute la population s'était donc portée en haut, là où était le jour.

» Maintenant le jour est en bas : un nouveau déménagement commence, aussi prompt que le premier. Je vois, à la loupe, les parasites descendre, émerger de la partie obscure et accourir se blottir dans l'ouate du tampon d'en bas. Quand l'immobilité s'est faite, nouveau refoulement du tube et nouveau passage des insectes dans la partie supérieure, à la lumière. Ils abandonnent leur gite inférieur actuellement obscur, et reviennent avec le même empressement au bout supérieur éclairé. Ces migrations tour à tour dans le haut et dans le bas du tube émergeant de l'étui opaque sont indéfiniment répétées avec un égal succès de ma part et une égale persévérance du parasite.

» La direction du tube, qui est la verticale, serait-elle pour quelque chose dans ces résultats; l'ascension, la descente entreraient-elles dans les habitudes de l'insecte? Non! Le tube étant disposé horizontalement, avec chacune de ses extrémités à tour de rôle éclairée, le résultat reste le même. Les parasites accourent là où est la lumière, et s'y tiennent immobiles une fois engagés dans l'ouate. Aucun doute, par conséquent, au sujet de la conclusion: les jeunes Phylloxeras, abandonnant leur radicelle desséchée, se dirigent vers la lumière.

» Une vie souterraine, dans une continuelle et profonde obscurité, ferait supposer l'absence des organes de la vision; cependant, si l'on examine le Phylloxera au microscope, on lui reconnaît de chaque côté de la tête trois points oculaires, deux antérieurs juxtaposés, le troisième isolé et postérieur. Ces points, sans présenter la savante structure des yeux de l'insecte destiné à vivre en pleine lumière, sont du moins analogues aux taches oculaires des Myriapodes. Le Phylloxera, dès l'issue de l'œuf, est donc suffisamment organisé pour se diriger vers la lumière lorsque son instinct le lui commande.

» Que cherchent-ils en venant au grand jour? Mes premiers soupçons se sont portés sur les parties aériennes de la vigne, feuilles, rameaux, écorce. Dans un tube, cette fois-ci exposé en plein à la lumière diffuse, devant ma fenêtre, j'ai introduit un fragment de feuille. Les pucerons errants ne s'y sont pas fixés, pas même parmi le duvet de la face inférieure. Après vingt-quatre heures d'attente, je les ai trouvés engagés dans le tampon d'ouate.

» Un lambeau d'écorce n'a pas eu plus de succès; mais une radicelle, récemment extraite de terre, a fini, non sans longues hésitations de la part

de l'insecte, par attirer la vagabonde population. Au bout d'une couple de jours, mes captifs étaient fixés sur la racine, le suçoir implanté dans la tendre écorce. D'où cette autre conclusion, qui me semble aussi précise que la première : les jeunes parasites, abandonnant la radicelle malade, comme trop aride, impuissante à les nourrir, émigrent en venant à la lumière, à la surface du sol, pour gagner une autre racine dans le voisinage, au moyen des crevasses du sol apparemment.

» La persistance du Phylloxera à s'insinuer aussi avant que possible dans l'ouate formant mes tubes, ou bien dans l'étroit intervalle séparant le bouchon de liège de la paroi de verre, est sans nul doute l'indice des manœuvres de l'insecte à travers les fissures du sol. Ce tampon d'ouate est pour l'animal expérimenté ce que serait le sol plus ou moins inculte pour l'animal agissant dans les conditions naturelles. C'est l'obstacle qu'il faut traverser pour arriver à la surface.

» J'ajoute que les parasites parvenus à leur développement, trop lourds apparemment, trop obèses pour semblable migration, ne m'ont rien montré de pareil sur leur racine se desséchant ou pourrissant : je les ai vus inactifs et se laissant dépérir sans tentatives bien manifestes d'aller chercher emplacement meilleur.

» Un fait était donc à constater dans les conditions naturelles, fait d'importance majeure : celui des migrations du Phylloxera venant à la surface du sol pour redescendre en terre et gagner des racines fraîches. Je sais bien que semblables voyages ont été constatés par les observateurs qui m'ont précédé dans cette voie; mais je me suis imposé, comme je l'ai toujours fait dans mes diverses recherches entomologiques, la loi formelle d'agir comme si j'ignorais tout. On a ainsi, à mon humble avis, la liberté d'esprit et la franchise d'allures que réclament les minutieux problèmes des mœurs d'un insecte.

» Témoin des faits que je viens d'exposer, j'avais la conviction, en agissant à temps, de surprendre l'insecte dans ses migrations sur le terrain. De la patience et des yeux auxiliaires s'adjoignant aux miens devaient suffire pour faire de soupçon certitude. Sans tarder, je me suis mis en observation, ayant pour aides mon fils Émile, et mon gendre, M. Roux, professeur de Physique, alors en vacances chez moi. Tous les trois, munis de loupes, couchés à plat ventre, la tête dans le fourré de feuillage qui nous protégeait contre l'insolation, nous avons examiné le sol autour des ceps, dans les vignes du voisinage, notamment dans celles qui m'avaient fourni les sujets d'expérimentation. Nos tentatives se sont répétées à toute heure du jour,

dans des conditions atmosphériques très variées, et cela à des intervalles rapprochés, pendant tout le mois d'août et la majeure partie de septembre. Notre patience, notre assiduité n'ont abouti à rien : aucun de nous trois n'est arrivé à voir un seul puceron à la surface du sol, je dis littéralement un seul. Les fouilles cependant nous les montraient en abondance, jeunes et vieux, sur les racines des mêmes ceps.

» A ce résultat négatif s'en adjoint un autre, et des deux négations nous allons voir s'élever un soupçon qui ne manquerait pas d'intérêt si l'avenir le confirmait. Voici d'abord l'exposé des choses. Mes éducations au laboratoire se faisaient partie dans des tubes de verre, comme on vient de le voir, partie dans des flacons et dans des boîtes en fer-blanc, où je tenais, au milieu de terre convenablement fraîche, des fragments de racines riches en parasites. Mes appareils, assez nombreux, devaient bien contenir en tout un millier d'insectes, à tous les degrés de développement depuis l'œuf. Je ne parle, bien entendu, que de la forme aptère.

» Ce que je surveillais avec le plus d'assiduité, c'était l'apparition de la forme ailée, qui est incontestablement la forme disséminatrice à de grandes distances. Suivre les mœurs de l'insecte apte à voler s'imposait à mon attention comme l'un des points les plus importants du problème. C'est dire que les visites à mes appareils étaient quotidiennes et renouvelées souvent le même jour, en saison favorable, c'est-à-dire en août et septembre.

» D'après mes prédécesseurs, en qui j'ai confiance entière, l'observation de la forme ailée n'a rien de difficultueux, et, m'en rapportant à ce qu'ils ont vu, j'attendais, dans mes bocaux, des Phylloxeras ailés en quantité considérable : mon attente a été complètement déçue. Dans la première quinzaine d'août, toutes mes investigations n'ont abouti qu'à reconnaître de bien rares nymphes et finalement de bien rares insectes parfaits. Leur nombre est présent à ma mémoire : c'est trois, quatre tout au plus. Le mois d'août s'est écoulé sans m'en montrer davantage; en septembre, je n'en ai pas vu un seul. J'ai renoncé alors à poursuivre semblable recherche, la jugeant inutile.

» Est-ce maladresse de ma part? Mes prédécesseurs ont vu, parfaitement vu, et en grand nombre, à ces mêmes époques d'août et de septembre, ces pucerons ailés dont je parviens à peine à voir trois ou quatre. Ayant quelque habitude de recherches analogues dans un monde parfois encore plus petit, je ne peux croire que mon insuccès ait pour cause l'impéritie. Toute idée d'amour-propre franchement écartée, je pense que, si je n'en ai pas vu davantage dans mes bocaux, c'est qu'il n'y en avait pas un plus grand

nombre. L'insecte, avec ses fin a ailes irisées, ses gros yeux noirs, sa livrée jaune, ne pouvait guère échapper à un regard habitué à la loupe. D'où provient alors cette énorme différence entre les résultats de mes observations et les résultats de mes prédécesseurs?

- » La même question reparaît au sujet de mes vaines tentatives pour trouver le Phylloxera ailé sur le terrain des vignobles. Averti de l'époque favorable par les rares apparitions qui avaient lieu dans mes appareils, guidé d'ailleurs dans mes recherches par les observateurs qui m'ont précédé, j'ai cherché, en compagnie de mes collaborateurs, la forme ailée au pied des ceps, sur le sol, à la surface inférieure des feuilles, au soleil et à l'ombre, par un temps superbe ou par un ciel couvert; j'ai mis à cette recherche tout le temps, toute la patience, tous les soins désirables; et ni moi, ni mes deux aides, ne sommes parvenus à trouver au milieu des vignes un seul Phylloxera pourvu d'ailes. D'après les Mémoires que je consulte, l'observation cependant n'a rien de difficultueux en saison propice; la forme citée n'est pas rare au point d'être introuvable pour qui désire bien la trouver. D'où provient donc mon insuccès? me demanderai-je encore une fois.
- » Ici trouve place le soupçon que j'ai fait pressentir. Dans le cours de mes études, j'ai fréquemment interrogé les viticulteurs pour savoir d'eux la marche du fléau dans leurs propriétés, car ici on ne se lasse pas de replanter malgré tous les échecs. Or, il résulte de leur dire, à peu près unanime, que la propagation phylloxérienne marche aujourd'hui incomparablement moins vite qu'autrefois. Au début, une vigne attaquée en un point était, l'année suivante, entièrement détruite. Le mal était pour ainsi dire foudroyant. Aujourd'hui les conditions paraissent changées. Le centre d'attaque s'étend avec lenteur, et le parasite met des années pour se propager dans un rayon de peu d'étendue. J'ai particulièrement en souvenir une vigne dont le point phylloxéré n'a depuis trois ou quatre ans presque pas progressé. En somme, les cultivateurs paraissent reconnaître un ralentissement formel dans la diffusion du mal.
- » Trop nouveau dans Sérignan pour juger moi-même de la marche du fléau en ce pays, je passerais sous silence ces appréciations des gens de la campagne jusqu'à vérification de ma part, si elles ne concordaient parfaitement avec mes résultats négatifs. A trois, nous n'avons pu réussir à voir sur le terrain ces migrations dont les éducations en tubes me fournissaient les indices; à trois, nous n'avons pas vu dans la campagne un seul Phylloxera ailé; dans mes bocaux, j'ai obtenu au plus quatre ailés en des con-

ditions où mes prédécesseurs en ont constaté par centaines. Les migrations, soit par des insectes aptères mais agiles, soit par des insectes pourvus d'ailes, seraient donc devenues plus difficultueuses; et de là résulterait le ralentissement reconnu par les viticulteurs.

» Est-ce une concordance fortuite, basée sur des circonstances qui m'échappent? Ou bien le ravageur de la vigne s'acheminerait-il réellement vers sa décadence, parce que ses formes disséminatrices ne sont plus dans des conditions de prospérité? Des recherches ultérieures, la saison favorable revenue, dissiperont un peu, je l'espère, l'épais nuage du problème qui surgit au début de mes études, et le soupçon que font naître mes résultats.

» Sur la recommandation de l'Académie, j'avais à m'occuper, d'autre part, des parasites que peut avoir le Phylloxera, soit dans le règne végétal, soit dans le règne animal. Je n'ai rien constaté, dans la végétation infime des mycètes, qui puisse être de uature à nuire au parasite de la vigne. Quant au règne animal, un moment j'ai eu de l'espoir.

» A diverses reprises, j'ai surpris, au milieu des colonies de Phylloxeras, un acarien transparent comme du cristal et un peu plus petit que son commensal de la radicelle. Je l'ai vu s'insinuer dans les tas de pucerons, bouleverser les amas d'œufs, mais sans parvenir à le surprendre plongeant son rostre soit dans les uns soit dans les autres. Était-ce un parasite du Phylloxera? Quelque temps je l'ai cru, et d'autant plus volontiers qu'il venait d'être question à l'Académie d'un autre acarus, un *Trombidium*, qui logerait ses œufs dans les galles du Phylloxera et paraîtrait se nourrir en suçant le corps de ce puceron.

» J'ai donc attentivement surveillé l'acarus hyalin pour savoir de quoi il se nourrit, sans parvenir à lui voir faire usage de son rostre lorsqu'il dérange en passant les tas d'œufs ou de pucerons. Mon attente est enfin devenue désappointement complet, car je suis parvenu à élever l'acarus sur une radicelle à demi pourrie, dépourvue d'œufs ainsi que de Phylloxeras. L'arachnide s'y est établi et y a prospéré, bientôt entouré d'une nombreuse lignée. L'acarus en question est donc un simple commensal du Phylloxera, et non un parasite; il s'établit parfois sur la même radicelle que le puceron, et s'y nourrit de matières décomposées. Je n'en parle que pour épargner à d'autres peut-ètre mon propre désappointement. En somme, pour ce qui concerne les parasites présumés du Phylloxera, mes observations sont restées jusqu'ici sans résultat. »

M. A. Werebrusoff adresse un nouveau Mémoire sur les inégalités séculaires du grand axe dans le mouvement des planètes.

L'auteur avait adressé précédemment, sur le même sujet, un autre Mémoire dans lequel avaient été omis des termes provenant du terme constant de la fonction perturbatrice. En outre, le coefficient qui avait été trouvé pour l'inégalité séculaire est égal à zéro.

(Commissaires: MM. Puiseux, Bouquet, Tisserand.)

M. R. Pellerin adresse une Note sur le maximum de déviation de l'aiguille aimantée par l'action d'un courant électrique.

(Commissaires: MM. Jamin, Edm. Becquerel, Cornu.)

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

1° Une Brochure de M. Laguerre, intitulée « Notes sur la résolution des équations numériques ».

2° Un Volume de M. E. Hospitalier, intitulé « Les principales applications de l'électricité ».

3° Un Volume de M. G. Tissandier, intitulé « Récréations scientifiques ».

4º Un Volume portant pour titre « Exposition universelle de 1880, à Melbourne. — France. — Notices sur les modèles, dessins et Ouvrages relatifs aux Services des Ponts et Chaussées, des Mines, des Bâtiments civils et nationaux, réunis par les soins du Ministère des Travaux publics ». (Présenté par M. L. Lalanne, au nom de M. le Ministre des Travaux publics.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur quelques équations différentielles linéaires.

Note de M. Brioschi. (Extrait d'une Lettre adressée à M. Hermite.)

- « Je désire vous communiquer une remarque que j'ai faite ces jours-ci et qui pourra vous intéresser, si pourtant elle ne s'est déjà présentée à vous.
 - » En désignant par z, v deux intégrales particulières des équations dissé-

rentielles linéaires

$$\frac{d^2z}{du^2} = Pz, \quad \frac{d^2v}{du^2} = Qv,$$

et posant y = zv, on obtient

$$\frac{d^3y}{du^3} = (3P + Q)\frac{dy}{du} + \left(\frac{dP}{du} + \frac{dQ}{du}\right)y + 2(Q - P)v\frac{dz}{du}.$$

» Soit $\frac{dz}{du} = \lambda z$, λ étant une constante; on a

$$P = \lambda^2$$

et l'équation précédente devient

$$\frac{d^{3}y}{du^{3}} = (3\lambda^{2} + Q)\frac{dy}{du} + \left(\frac{dQ}{du} + 2\lambda Q - 2\lambda^{3}\right)y.$$

» Soit $Q = 2k^2 \operatorname{sn}^2 u + h$, h étant une constante; on aura

$$\frac{d^3\gamma}{du^3} = (2k^2\operatorname{sn}^2 u + h + 3\lambda^2)\frac{d\gamma}{du} + 2(2k^2\operatorname{sn} u\operatorname{cn} u\operatorname{dn} u + 2\lambda k^2\operatorname{sn}^2 u + \lambda h - \lambda^3)\gamma.$$

» Or on a

$$\frac{dv}{du} = \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{cn} u \operatorname{dn} u - \operatorname{sn} \omega \operatorname{cn} \omega \operatorname{dn} \omega}{\operatorname{sn}^2 u - \operatorname{sn}^2 \omega} \varphi;$$

en multipliant par z et en posant $\frac{dy}{du} - v \frac{dz}{du} = \frac{dy}{du} - \lambda v$ au lieu de $z \frac{dv}{du}$, on trouve que

$$o = (\operatorname{sn}^2 u - \operatorname{sn}^2 \omega) \frac{dy}{du} - [\lambda (\operatorname{sn}^2 u - \operatorname{sn}^2 \omega) + \operatorname{sn} u \operatorname{cn} u \operatorname{dn} u - \operatorname{sn} \omega \operatorname{cn} \omega \operatorname{dn} \omega] y.$$

» J'ajoute cette équation, multipliée par ρk^2 (ρ , coefficient numérique), à la dernière; on a

(1)
$$\begin{cases} \frac{d^3y}{du^3} = \left[(\rho + 2)k^2 \operatorname{sn}^2 u - \alpha \right] \frac{dy}{du} \\ + \left[(4 - \rho)\lambda k^2 \operatorname{sn}^2 u + (4 - \rho)k^2 \operatorname{sn} u \operatorname{cn} u \operatorname{dn} u - \beta \right] y, \end{cases}$$

en posant

$$\alpha + 3\lambda^2 + h - \rho k^2 \operatorname{sn}^2 \omega = 0,$$

$$\beta - 2\lambda^3 + 2\lambda h + \rho \lambda k^2 \operatorname{sn}^2 \omega + \rho k^2 \operatorname{sn} \omega \operatorname{cn} \omega \operatorname{dn} \omega = 0.$$

» Mais $h = k^2 \operatorname{sn}^2 \omega - (1 + k^2)$; on aura donc

(2)
$$\begin{cases} 3\lambda^{2} - (\rho - 1)\Omega + \alpha - (\rho + 2)\frac{1 + k^{2}}{3} = 0, \\ 2\lambda^{3} - (\rho + 2)\lambda\Omega - \rho\Omega_{1} - \beta - (\rho - 4)\frac{1 + k^{2}}{3} = 0, \end{cases}$$

en faisant

$$\Omega = k^2 \operatorname{sn}^2 \omega - \frac{1+k^2}{3}, \quad \Omega_4 = k^2 \operatorname{sn} \omega \operatorname{cn} \omega \operatorname{dn} \omega.$$

- » Si l'on pose $\rho=4$, on a l'équation différentielle du troisième ordre de M. Picard, et, pour $\rho=1$, on a celle que vous avez donnée dans les *Comptes rendus* du 5 avril. On voit tout de suite que ces types sont les seuls.
- » On a ainsi ce théorème : Une intégrale particulière de l'équation différentielle linéaire du troisième ordre (1) est égale au produit de deux intégrales particulières de deux équations de Lamé dont pour l'une n = 0, pour l'autre n = 1, et les valeurs des constantes λ , ω de ces équations sont données par les relations (2).
 - » La même propriété a lieu pour les équations d'ordres supérieurs. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'équilibre des surfaces flexibles et inextensibles.

Note de M. Lecornu, présentée par M. Bouquet.

- « Lorsqu'une surface parfaitement flexible et inextensible, sollicitée, en chacun de ses points, par des forces du même ordre de grandeur que les éléments correspondants, se trouve en équilibre, chaque élément linéaire est soumis à une force de tension dirigée dans le plan tangent et généralement oblique sur cet élément. On peut désigner la composante de la tension normale à l'élément sous le nom de force d'arrachement ou de compression, suivant son signe, et la composante tangentielle sous le nom de force de cisaillement. En supposant toutes les tensions rapportées à l'unité de longueur (comme les forces appliquées, ou forces extérieures, sont rapportées à l'unité de surface), on voit sans peine que :
- » Les forces de cisaillement développées en un point donné sur deux éléments linéaires qui se coupent à angle droit sont égales.
- » La loi de variation des tensions, pour les éléments qui passent par un même point, est tout à fait analogue à la loi de variation des courbures normales. En portant sur chaque tangente, à partir du point considéré,

une longueur inversement proportionnelle à la racine carrée de la tension, on obtient une conique, ou indicatrice des tensions, qui jouit de cette propriété fondamentale:

» Une direction quelconque et celle de la tension correspondante sont conjuguées par rapport à l'indicatrice des tensions.

» Par conséquent, il existe en chaque point deux directions rectangulaires qui sont perpendiculaires aux tensions correspondantes.

» En traçant sur la surface deux séries de courbes orthogonales, formant un système de coordonnées, et désignant par:

 $\frac{1}{R_t}$, $\frac{1}{\rho_t}$ les composantes, normale et tangentielle, de la courbure d'une des courbes coordonnées passant en un point;

 $\frac{1}{R_2}$, $\frac{1}{\rho_2}$ les composantes analogues pour l'autre courbe;

T la torsion géodésique, commune aux deux courbes;

F₁, F₂, Φ les composantes de la force extérieure suivant les tangentes aux deux courbes et suivant la normale à la surface;

 n_1 , n_2 les forces d'arrachement correspondant aux deux tangentes; t la force de cisaillement commune aux deux directions;

 $\frac{\partial n_2}{\partial s_1} ds_1$ la variation de n_2 , pour un déplacement ds_4 effectué sur la première courbe, etc.;

j'ai établi, par le théorème des travaux virtuels, les trois équations sui-

$$\frac{\partial n_2}{\partial s_1} - \frac{\partial t}{\partial s_2} + \frac{n_1 - n_2}{\rho_2} + \frac{2t}{\rho_1} = \mathbf{F}_1,$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial s_2} - \frac{\partial t}{\partial s_1} + \frac{n_2 - n_1}{\rho_1} + \frac{2t}{\rho_2} = \mathbf{F}_2,$$

$$\frac{n_1}{R_2} + \frac{n_2}{R_1} - \frac{2t}{T} = \Phi.$$

» Ces trois équations sont nécessaires et suffisantes pour l'équilibre. Il est donc impossible d'éliminer les tensions, comme dans le cas d'un fil flexible. On s'explique ce résultat en remarquant que, pour maintenir fixe une surface, il suffit de fixer une courbe quelconque, autre qu'une ligne asymptotique, et que, par conséquent, il ne peut exister entre les données, en dehors des conditions relatives aux limites, aucune condition nécessaire pour l'équilibre.

- » Les trois équations précèdentes, dans lesquelles on regarde n_i , n_2 , t comme les inconnues, ne diffèrent que par les seconds membres de celles qui définissent les variations subies par $\frac{1}{R_1}$, $\frac{1}{R_2}$, $\frac{1}{T}$ dans une déformation infiniment petite de la surface, et, par suite, dès qu'on a une solution particulière du problème qui nous occupe, la recherche de la solution générale est ramenée à l'étude des déformations infiniment petites.
 - » En posant

$$n_1 = n'_1 + \frac{a}{R_1}$$
, $n_2 = n'_2 + \frac{a}{R_2}$, $t = t' + \frac{a}{T}$

et déterminant la fonction a par la condition

$$2a\left(\frac{1}{R_1R_2}-\frac{1}{T^2}\right)=\Phi$$

(ce qui exclut le cas des surfaces développables), on peut prendre comme nouvelles inconnues n'_1 , n'_2 , t'. On fait ainsi disparaître sans difficulté la composante normale de la force extérieure.

- » Après cette transformation, on peut énoncer le théorème suivant :
- » Les directions asymptotiques sont deux directions conjuguées de l'indicatrice des tensions.
 - » Ou, en d'autres termes :
- » Les tensions qui agissent sur une ligne asymptotique sont tangentes aux lignes asymptotiques de l'autre système.
- » Rapportées aux lignes asymptotiques, les équations d'équilibre deviennent

$$\begin{split} \sin\varphi \, \frac{\partial n}{\partial \sigma_{i}} - n \, \left[\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} + \frac{1}{\rho} + 2\cos\varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_{i}} + \frac{1}{\rho_{i}} \right) \right] + \frac{n_{i}}{\rho} = f_{i} \sin^{3}\varphi, \\ \sin\varphi \, \frac{\partial n_{i}}{\partial \sigma} - n_{i} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_{i}} + \frac{1}{\rho_{i}} + 2\cos\varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} + \frac{1}{\rho} \right) \right] + \frac{n_{i}}{\rho_{i}} = f \sin^{3}\varphi, \end{split}$$

équations dans lesquelles φ désigne l'angle des lignes asymptotiques; $\frac{1}{\rho}$, $\frac{1}{\rho_1}$ leurs courbures géodésiques; n, n_4 les composantes normales des tensions et f, f_4 les composantes de la force extérieure suivant les tangentes aux deux lignes asymptotiques.

» On déduit de ces équations, et il est d'ailleurs facile de voir directement, que les deux fonctions arbitraires introduites par l'intégration renferment chacune le paramètre de l'une des lignes asymptotiques. » Dans le cas des surfaces réglées, la séparation des inconnues s'effectue immédiatement, et l'on est amené à intégrer une équation aux dérivées partielles, à une seule inconnue. »

PHYSIQUE. — Sur la compressibilité de l'oxygène, et l'action de ce gaz sur le mercure dans les expériences où ces corps sont mis en contact. Note de M. E.-H. AMAGAT.

- « C'est un fait généralement admis, qu'il est impossible de faire avec exactitude aucune expérience relative à la compressibilité on la dilatation du gaz oxygène, ce gaz étant, d'après Regnault, absorbé par le mercure en quantité appréciable, même pendant le temps nécessaire aux expériences. Lorsque j'ai fait mes recherches sur la compressibilité des gaz sous forte pression et à la température ambiante (par comparaison avec l'azote), j'ai néanmoins tenté l'étude de l'oxygène, pensant que, grâce à la rapidité avec laquelle je pouvais opérer, j'obtiendrais des résultats au moins passablement concordants : j'ai été assez surpris de ne remarquer aucune absorption et d'obtenir des séries aussi régulières qu'avec les autres gaz; j'ai donc donné mes résultats sans insister sur le fait relatif à l'absorption, ayant, du reste, l'intention de l'examiner plus tard. Toutefois, dans mes nouvelles recherches à diverses températures, j'ai cru devoir écarter l'oxygène et même l'air, pensant qu'à des températures un peu élevées il pourrait y avoir absorption sensible, d'autant plus qu'aux températures intermédiaires entre la température ambiante et 100° les séries exigent un temps beaucoup plus long.
- » Je viens de reprendre l'étude du gaz oxygène, afin d'examiner les conditions physiques dans lesquelles les expériences peuvent être faites avec succès, et, après quelques essais préliminaires qui m'ont donné, à 1 ou 2 centièmes près, les résultats de mon premier travail, j'ai disposé mon appareil pour opérer, comme avec les autres gaz, jusqu'à 100°.
- » J'ai constaté d'abord qu'à la température ambiante le volume de l'oxygène reste constant, pour des indications identiques du manomètre à azote, non seulement pendant le temps nécessaire aux expériences, mais pendant plusieurs jours. J'ai fait, pendant cinq jours consécutifs, deux séries, matin et soir, sans démonter les manomètres; ces séries sont

toutes remarquablement concordantes et reproduisent, à moins de 1 centième, les résultats que j'ai donnés dans mon Mémoire.

- » J'ai opéré ensuite à 50°, puis à 100°, et, à ma grande surprise, les expériences ont présenté la même régularité.
- » Je ne voudrais pas affirmer qu'à cette température l'action soit absolument nulle, car le manomètre s'était très légèrement terni à l'intérieur en quelques points, ce qui n'arrive pas en général avec les autres gaz, si ce n'est assez souvent avec l'acide carbonique; toutefois, l'appareil ayant été maintenu deux heures environ à 100°, je n'ai observé aucune absorption, et, après avoir ramené l'appareil à la température ambiante (ou plutôt à la température du réservoir qui fournit le courant d'eau), j'ai retrouvé le volume primitif et fait de nouveau plusieurs séries, qui ont redonné les résultats des premières. Le gaz a été ensuite essayé dans le manomètre même; il contenait un peu plus de 1 centième d'azote.
- » J'ignore absolument la cause, peut-être accidentelle du reste, qui a produit les divergences dont parle Regnault, dans son Mémoire sur la dilatation des gaz sous des pressions voisines de 1^{atm}, mais j'affirme que, dans les conditions de température et de pression dans lesquelles mes expériences ont été faites, le mercure et l'oxygène, parfaitement purs et secs, peuvent rester en contact pendant un temps infiniment plus que suffisant pour opérer sans qu'on puisse constater avec certitude la moindre absorption.
- » Il est bon de remarquer que, en admettant une légère action même à la température ordinaire, l'absorption peut devenir infiniment moins sensible sous de fortes pressions, car, pour que la fraction de volume du gaz absorbé fût la même, il faudrait que la masse de gaz disparue dans un temps donné fût proportionnelle à la pression (en admettant la loi de Mariotte), ce qui est peu probable; il pourrait même se faire que le contraire eût lieu. Il faut remarquer également que les divergences dont parle Regnault, sans en assigner la grandeur, portaient probablement sur le troisième chiffre significatif du coefficient de dilatation des gaz, chiffre dont je ne puis répondre dans les conditions de mes recherches.
- » Les expériences dont je viens de parler ont été faites entre 110^{atm} et 420^{atm} ; elles m'ont permis de tracer la courbe de l'oxygène à 50° et à 100°; la compressibilité de ce gaz suit les lois générales que j'ai énoncées dans mon Mémoire (séance du 30 août dernier). J'ai calculé le coefficient moyen de dilatation $\frac{\rho'-\rho}{\nu(t'-t)}$ entre 14°, 7 et 100°, 2; voici les valeurs de ce

coefficient sous les pressions inscrites en atmosphères à la première ligne :

Pressions	13atm, 4	141atm,1	181 ^{atm} ,1	240atm, 9	342atm, 1	418atin, 9
Coefficients	's» ('	0,00456	0,00469	0,00477	0,00443	0,00407
pv à 100°, 2	>>	6430	6515	6636	6911	7189
po à 140,7	4638	- 4626	4648	4711	4993	5336

- » La troisième ligne du Tableau contient les produits pv correspondant aux mêmes pressions et à la température de 100°, 2; la quatrième contient les mêmes produits pour la température de 14°, 7. »
- M. CHEVREUL rappelle, à l'occasion de la Communication de M. Amagat, que M. Dulong avait constaté que, par suite de la formation d'une certaine quantité d'oxyde de mercure pendant l'ébullition de ce métal au contact de l'air, cet oxyde restait en partie dissous par le mercure et lui communiquait la propriété de fournir des baromètres à surface plane. Il avait fait, à ce sujet, des expériences qu'il considérait comme absolument concluantes.
- M. Dumas fait remarquer, de son côté, que les expériences du bénédictin dom Casbois sur les baromètres à surface plane avaient été répétées par Lavoisier. Divers baromètres de ce genre, construits de ses mains, existent encore parmi les instruments que M. de Chazelles possède. Ils ont conservé depuis près d'un siècle leurs propriétés, et ils offrent encore aujourd'hui leur surface plane caractéristique. On sait que le mercure, modifié par le procédé de dom Casbois, mouille le verre et n'éprouve plus la dépression capillaire qu'on observe dans les baromètres ordinaires, quand l'humidité n'intervient pas. Lavoisier a constaté qu'en faisant intervenir l'eau, le baromètre à surface plane se transforme en baromètre à surface convexe. Il paraît donc certain que, le mercure s'oxydant par l'ébullition à l'air, une partie de l'oxyde reste dissoute dans le métal, lui donne la propriété d'adhérer au verre et fait disparaître la dépression qu'on observe dans les tubes capillaires, les baromètres ainsi préparés se soutenant tous à la même hauteur, quel que soit leur diamètre.

Des expériences de M. Regnault, on pouvait conclure que l'absorption de l'oxygène par le mercure se manifestait déjà à des températures plus basses, et troublait les expériences ayant pour objet de déterminer les changements de volume produits dans ce gaz par les pressions auxquelles il était soumis. Si M. Amagat a opéré sur de l'oxygène absolument pur et sec, comme M. Re-

gnault avait certainement pris les mêmes précautions, la circonstance par laquelle s'expliquerait la différence des résultats obtenus par notre habile confrère et par M. Amagat reste à découvrir.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur la liquéfaction de l'ozone en présence de l'acide carbonique et sur sa couleur à l'état liquide. Note de MM. P. HAUTEFEUILLE et J. CHAPPUIS.

« Nous avons constaté qu'une brusque détente de l'oxygène ozonisé détermine la formation d'un épais brouillard, signe certain d'un changement d'état de l'ozone; mais est-il possible d'obtenir ce corps à l'état de gouttes liquides persistantes, et l'ozone liquide est-il coloré? C'est ce que nous avons cherché à savoir, en comprimant, avec les précautions indiquées dans une Note antérieure (¹), de l'ozone préparé à la basse température que l'on obtient en faisant passer un courant d'air sec dans du chlorure de méthyle. Ce gaz, comprimé à 200atm dans le tube capillaire de l'appareil Cailletet refroidi à — 23°, se colore en bleu de plus en plus foncé à mesure qu'on augmente la pression, mais ne produit pas de liquide visible se distinguant du gaz par un ménisque.

» Si l'on place alors la partie supérieure du tube capillaire dans le protoxyde d'azote liquide, l'intensité de la coloration augmente considérablement dans toute cette partie, refroidie à — 88°; la partie inférieure du tube étant maintenue à — 23°, on peut juger de la différence de nuance et estimer que l'ozone à — 88° est trois ou quatre fois plus coloré que l'ozone à — 23°. L'intensité de la coloration croît donc quand la température s'abaisse. Après quelques minutes, les températures des deux portions du tube sont peu différentes; le gaz paraît uniformément coloré en bleu foncé; l'ozone est alors emprisonné dans un vase fermé par du mercure solide, dont le ménisque reste brillant et absolument inattaqué par l'ozone à cette basse température. Dans ces conditions, on peut s'assurer que le tube capillaire ne contient aucune goutte liquide.

» Ces expériences peuvent-elles faire penser que l'ozone est bleu à l'état liquide? Cette conclusion serait forcée, car ce n'est pas parce qu'un gaz devient plus coloré lorsqu'on le refroidit qu'on peut induire qu'il conservera sa couleur en changeant d'état physique, bien que cependant, pour

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. XCI, p. 522.

l'acide hypoazotique par exemple, on constate que la couleur de l'acide liquide et celle de sa vapeur différent d'autant moins que la température est plus basse.

- » Mais nous pouvons essayer de déterminer la liquéfaction de l'ozone en ajoutant au mélange d'ozone et d'oxygène une forte proportion d'acide carbonique; cet artifice nous a permis de constater des faits nouveaux.
- » L'étude comparative des mélanges d'oxygène avec l'ozone et avec l'acide carbonique nous a montré que le point de liquéfaction de l'ozone est peu différent de celui de l'acide carbonique. Ne pouvant accroître assez la proportion d'ozone dans le mélange pour diminuer le retard considérable qu'une forte proportion d'un gaz permanent fait éprouver à la liquéfaction, nous avons ajouté à l'oxygène ozonisé de l'acide carbonique.
- » La compression, dans un tube capillaire maintenu à 23° par du chlorure de méthyle, d'un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé à très basse température donne des résultats analogues à ceux qu'on observe avec les mélanges de plusieurs gaz liquéfiables, mais qui empruntent ici à la coloration de l'ozone une netteté parfaite.
- » Une compression lente permet d'obtenir un liquide se séparant du gaz par un ménisque; ce liquide n'est pas incolore, comme l'est habituel-lement l'acide carbonique liquide; il est franchement bleu : sa nuance ne paraît pas différer de celle du gaz qui le surmonte.
- » C'est là un état stable qui persiste tant que les gaz restent sous pression. Si l'on vient à détendre légèrement les gaz et à les comprimer immédiatement, on voit au-dessus du mercure une colonne liquide bleu d'azur, beaucoup plus colorée que le gaz.
- » Le froid de la détente a déterminé un nuage abondant, formé d'acide carbonique et d'ozone liquides ou solides, car ce dernier corps est alors refroidi à une température inférieure à son point critique, et l'abondante liquéfaction de l'acide carbonique produite par la compression recueille une partie de cet ozone.
- » Ce qui prouve que les choses se passent ainsi, c'est que la coloration du liquide diminue et qu'en quelques minutes le liquide et le gaz reprennent la même nuance. L'ozone recueilli tout d'abord par l'acide carbonique liquide se diffuse, l'atmosphère du tube ne contenant pas la vapeur d'ozone à l'état de saturation.
- » De même que la compression d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et de protoxyde d'azote donne un liquide mixte, formé des deux gaz liquéfiés, celle d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'ozone

donne un liquide mixte contenant de l'ozone liquéfié; c'est cet ozone qui colore en bleu le liquide que nous avons obtenu dans nos expériences.

» Ces faits permettent de prévoir que l'on obtiendrait l'ozone en gouttes liquides en comprimant, à très basse température, le mélange d'ozone et d'oxygène préparé à — 88°, dont la teneur en ozone s'élève, d'après nos expériences, à plus de 50 pour 100, et que dans ces conditions on aurait un liquide bleu très foncé.

» Les colorations ont déjà été employées en Chimie pour résoudre des questions controversées: il suffit de citer les expériences de M. H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation du perchlorure de phosphore et de l'iodure de mercure. La coloration de l'ozone à l'état liquide et à l'état gazeux permet de constater que les produits de décomposition de l'acide carbonique par l'effluve contiennent une forte proportion d'ozone: il suffit pour cela de les comprimer, ce qu'on réalise facilement en transformant le réservoir du tube Cailletet en appareil à effluve dans lequel l'acide carbonique est soumis à des décharges électriques, pendant plusieurs heures, avant d'être comprimé. La compression du gaz refroidi à — 23° donne un gaz aussi coloré que le comporte la teneur en ozone indiquée par M. Berthelot, et, pour une certaine pression, l'acide carbonique qui n'a pas été décomposé se liquéfie et est coloré en bleu.

» Nous établissons donc, sans l'intervention d'aucun réactif, la forte teneur en ozone de l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique. Cette conclusion est celle que nous avons indiquée déjà dans une Note précédente (¹); elle est d'ailleurs conforme à l'une des hypothèses formulées par M. Berthelot sur la nature du produit oxydant formé aux dépens de l'acide carbonique par les décharges électriques. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — Sur la fonte malléable. Note de M. L. FORQUIGNON.

« La fonte malléable, découverte en 1722 par Réaumur, n'a été, jusqu'à présent, l'objet d'aucune étude chimique approfondie. J'ai essayé de combler cette lacune et d'assigner à ce composé intéressant la place qui lui appartient dans la série des fers carburés. Les limites imposées à la présente Communication m'interdisent d'entrer dans le détail des expériences et de citer les nombreux chiffres obtenus; on les trouvera dans un Mémoire qui paraîtra

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. XCI, p. 762.

prochainement. Aujourd'hui, je désire seulement soumettre au jugement de l'Académie quelques-unes des conclusions que j'en en ai pu déduire.

- » Les mesures calorimétriques dues à MM. Troost et Hautefeuille nous ont appris que la fonte blanche est constituée avec absorption de chaleur à partir des éléments. Il en résulte, comme je l'ai vérifié, que, sous la seule influence d'une température inférieure à son point de fusion, elle se décompose, elle se carbonise, pour ainsi dire. En même temps que le barreau s'adoucit, on observe, dans toute sa masse, un abondant dépôt de graphite.
- » Ce graphite est absolument amorphe, même à un grossissement de 400 diamètres. C'est une variété nouvelle de carbone, caractérisée par son mode de formation singulier et par les propriétés spéciales de son oxyde graphitique.
- » Les choses se bornent la dans un milieu inerte, dans le charbon par exemple; si, au contraire, la fonte est en contact avec une substance capable de brûler ou d'absorber le carbone, une réaction secondaire prend naissance. Le carbone libre étant éliminé de la zone superficielle, l'équilibre déterminé par l'action calorifique se modifie peu à peu. Une portion du graphite des couches profondes rentre en combinaison et chemine vers la surface, puis disparaît, remplacée à son tour par une autre. Le phénomène se continue de proche en proche, jusqu'à ce que la composition moyenne du barreau réponde à un certain minimum de carburation du fer, variable avec les circonstances du recuit. Dans un milieu inerte, la proportion de carbone qui demeure combinée a pour limite évidemment le maximum de carburation, ou, si l'on veut, le maximum de solubilité du carbone à la température où l'on opère. Un tel mécanisme rappelle, dans ses traits généraux, celui qui préside à la cémentation; mais il est, au fond, plus compliqué, puisqu'il résulte de la superposition de deux actions chimiques tout à fait distinctes.
- » Une proportion de manganèse, même inférieure à 5 millièmes, entrave déjà l'adoncissement, qui cesse absolument d'être appréciable dès que la quantité de ce métal atteint 2 pour 100. La fonte continue bien à perdre du carbone par oxydation, elle en perd même à peu près autant que lorsqu'elle est pure, mais le manganèse s'oppose à la production du graphite et le retient en combinaison dans la masse métallique.
- » La chaleur de formation du siliciure de manganèse étant fort grande, le silicium peut, dans une certaine mesure, saturer le manganèse et rendre la liberté au graphite. Tout ce système d'explications, en parfait accord

avec les données thermiques, repose sur les faits suivants, résultant de mes recherches:

- » 1° Une fonte vraiment malléable contient toujours du graphite.
- » 2° Une fonte peut perdre du carbone et cependant rester cassante, s'il ne s'est pas formé de graphite, ou si la quantité de graphite préexistant avant le recuit ne s'est pas accrue.
- » 3º Une fonte peut devenir malléable sans perdre une portion sensible de son carbone total (recuits dans le charbon). Le concours d'un agent d'oxydation n'est donc pas indispensable à l'adoucissement.
- » 4° Quand on ajoute du silicium à une fonte manganésifère, elle s'améliore par le recuit.
- » J'ai fait des expériences sur l'acier, qui ont confirmé et précisé les conclusions précédentes; elles ont mis hors de doute l'existence du minimum de carburation, prévu par la théorie.
- » Les mêmes expériences m'ont prouvé de nouveau que la décarburation n'est pas due exclusivement à une oxydation superficielle; elles m'ont permis d'étudier la répartition du carbone et du silicium, entre les différentes zones concentriques d'un même barreau recuit. Ces deux éléments, et surtout le carbone, varient d'une zone à la suivante, par sauts brusques et pour ainsi dire en proportions multiples.
- » Enfin j'ai observé avec surprise que l'hydrogène, vers 900°, décarbure rapidement la fonte blanche. Il se forme des carbures gazeux, et une certaine quantité d'hydrogène demeure combinée avec le carbone qui reste dans le métal. L'azote lui-même, le plus inerte de tous les gaz, exerce une action semblable et tout aussi énergique.
- » Je n'ai pu découvrir de relation simple entre la composition chimique d'une fonte et la valeur absolue de ses constantes élastiques.
- » La charge de rupture augmente avec la durée du recuit, rapidement d'abord, très lentement ensuite; les allongements, toujours minimes, suivent une marche analogue, mais, après avoir atteint un maximum, ils tendent à diminuer un peu. Quant à la limite d'élasticité, elle s'abaisse en général à chaque recuit.
- » En somme, la fonte malléable apparaît comme intermédiaire entre l'acier et la fonte grise. Elle s'éloigne de celle-ci par la nature spéciale de son graphite amorphe, ainsi que par sa ténacité plus grande; elle se distingue de l'acier par ses faibles allongements et sa forte teneur en graphite. »

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la présence du phosphore dans les roches de Bretagne. Note de M. G. Lechartier.

- « L'emploi des engrais phosphatés est entré d'une manière normale dans les pratiques culturales de la Bretagne; aussi leur efficacité dans les sols de cette région doit-elle être considérée comme un fait démontré par l'expérience. On doit en conclure que le phosphore, indispensable au développement des plantes, n'existe pas dans les terrains de la Bretagne en proportion suffisante pour satisfaire aux exigences d'une culture régulière ou qu'il ne s'y rencontre pas sous une forme telle qu'il puisse être rapidement assimilé par les végétaux de nos récoltes.
- » Dans le but d'étudier la première de ces questions, nous avons recherché dans quelles proportions l'acide phosphorique existe dans les principales roches de la Bretagne. Nous sommes parti de ce principe que la couche arable est composée de matériaux provenant de la désagrégation des roches qui constituent le sous-sol, qu'ils soient restés en place ou qu'ils aient été transportés à des distances plus ou moins grandes de leur point d'origine.
- » Parmi les roches de Bretagne se placent au premier rang les granits et les schistes : ce sont eux que nous avons tout d'abord étudiés.
- » La méthode que nous avons suivie pour rechercher le phosphore et le doser est fondée sur l'emploi de l'acide molybdique, qui permet de séparer d'une liqueur acide tenant en dissolution un grand nombre de bases des quantités minimes d'acide phosphorique. Après sa séparation, celui-ci était transformé en phosphate ammoniacomagnésien, puis en phosphate d'urane, et pesé sous cette dernière forme. Dans le cas particulier du dosage de petites quantités d'acide phosphorique, les procédés volumétriques ne donneraient pas de résultat certain; seul, le poids du phosphate d'urane calciné fournit des nombres exacts.
- » La recherche de l'acide phosphorique a été faite sur 10gr de matière. Les résultats obtenus ont été rapportés au kilogramme.

GRANITS.

Ille-et-Vilaine.

Acide phosphorique
par kilogramme.

Environs de Rennes. Buttes de Couasme...... 0,700

Bas-Couasme...... 1,079

	Acide phosphorique
	par kilogramme.
Sens. Granit friable	1,369
Combourg. Granit compacte	0,968
• Granit en partie désagrégé	1,359
Le Plessis	
Saint-Marc-Leblanc	
Mellé	
» Granit en partie désagrégé	
Vitré	
	1,010
Côtes-du-Nord.	
Dinan	1,039
Languediau	
NA 7 - F	
Morbihan.	
Beauséjour	1,150
Finistère.	
2 *************************************	
Le Conquet	***
Keruon	1,130
Manche.	
	00
Avranches	
Environs d'Avranches	
Iles Chaussey	1,880

» Dans la plupart de ces échantillons, la proportion de l'acide phosphorique reste comprise entre 1 et 2 millièmes.

» Ils affectent des formes diverses; souvent gris verdâtre ou gris jaunâtre, tendres et feuilletés, ils présentent dans leur couleur toutes les transitions avec le gris noirâtre ou avec le rouge violacé, en même temps que leur dureté augmente dans des proportions considérables. Les schistes rouges constituent la pierre à cahot employée à Rennes pour les constructions.

Access of managements	cide phosphorique par kilogramme.
Rennes. Tranchée de la gare. Schiste verdâtre	
» Boulevard de la Duchesse-Anne	
C. R., 1880, 2° Semestre. (T. XCI, N° 20.)	108

<u>'</u> Acid	le phosphorique
pa	r kilogramme.
	gr
Rennes. Route de Fougères, prisà 10 ^m au-dessous dusol.	1,540
Bourg-des-Comptes. Schistes du sous-sol des landes du	
domaine de la Mollière	0,390 à 1,300
Forêt de Rennes. Schiste jaunâtre	1,134
Environs de Montfort. Schiste gris	0,950
» Schiste rouge	0,290
» Schiste rouge mélangé de	
grauwacke	0,250
Pont-Réan-Malroche. Grès avec mica	0,300
The half	
Finistère.	
Falaises de Brest. Schistes	1,040 à 1,660
Côtes-du-Nord.	
Coles-au-wora.	
Erquy. Schistes	0,920 à 1,160
» Grès	0,119

- De la quantité de phosphate existant dans les schistes n'est jamais nulle, mais elle est beaucoup plus variable que dans les roches granitiques et, souvent, notablement plus faible. Tandis que les schistes de teinte grise ou bleuâtre ont une richesse variant de 1 à 2 millièmes, ceux qui par leur teinte rouge violacée et leur compacité se rapprochent de la pierre à cahot contiennent à peine ½ millième d'acide phosphorique.
- » Ces faits fournissent une nouvelle preuve de la diffusion de l'acide phosphorique dans les granits et dans les schistes. De plus, ils montrent que les terres de Bretagne, qui sont, en général, sensibles à l'action des engrais phosphatés, peuvent présenter des différences notables au point de vue de leur teneur en acide phosphorique. Dans les terres qui ont pour base essentielle les produits du granit désagrégé, la teneur en acide phosphorique devra se trouver plus grande et plus régulièrement uniforme que dans les terrains schisteux. Les sols composés de matériaux provenant du schiste seront plus ou moins riches en phosphates suivant qu'ils auront pour sous-sol des schistes gris et friables ou qu'ils reposeront sur des schistes rouges et compactes.
- » Nous continuons ces études et nous recherchons dans l'analyse des terres arables la confirmation de ces premières conséquences des roches du sous-sol. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la composition des pétroles du Caucase. Note de MM. P. Schützenberger et N. Ionine.

« Il y a quelques mois, nous avons entrepris, sur la demande de M. Ragosine, fabricant de produits dérivés du naphte à Constantinovo (Russie), des recherches étendues sur la composition des pétroles du Caucase. Les produits examinés et libéralement mis à notre disposition consistaient en naphte brut, résidus de naphte après élimination des huiles légères servant à l'éclairage, huiles d'éclairage dites solaires, bouillant entre 200° et 350°.

» Dès le mois de juillet, nous communiquions par deux Lettres adressées à M. Ragosine, en date du 25 juillet et du 30 août, les conclusions générales auxquelles nous étions arrivés, savoir qu'une très notable fraction de l'huile, aussi bien dans les parties légères que dans celles à points d'ébullition moyens et élevés, est formée par des carbures de même composition centésimale, isomères des carbures éthyléniques $\mathbb{G}^n H^{2n}$ et s'en distinguant nettement par l'absence d'affinités chimiques marquées, caractère qui les rapproche des carbures forméniques $\mathbb{G}^n H^{2n+2}$. Le brome, l'acide sulfurique fumant, l'acide azotique fumant sont sans action sur eux à froid. Ces carbures avaient été isolés par un traitement des diverses fractions par un excès d'acide sulfurique fumant, suivi d'un traitement à l'acide azotique formant et froid, d'un lavage à l'eau alcaline, d'une dessiccation sur la potasse caustique solide, et enfin d'une distillation sur le sodium, soit à la pression ordinaire pour les produits assez légers, soit dans le vide pour les huiles lourdes.

» L'analyse élémentaire des produits ainsi purifiés a donné les résultats suivants :

I. — Carbures distillés à la pression atmosphérique.

	112° à 114°.	128° à 132°.	138° à 142°.	220° à 224°.	230° à 232°.
Carbone	86,02	85,6	85,75	85,79	85,66
Hydrogène	14,10	14,4	14,30	14,42	14,70
Densité à o°	» ,	ъ	30	0,8216	0,8321
Densité de vapeur par					
rapport à l'hydrogène.	>> '	ъ	a	20	100,19

II. — Carbures lourds distillés dans le vide sous une pression de 20mm.

	216° à 248°.	250° à 270°.	Au-dessus de 270°.
Carbone	86,28	84,94 85,9	3 85,33
Hydrogène	13.73	14.33 13.0	0 13.84

» Une étude plus approfondie de ces carbures complets, évidemment à chaîne fermée, nous conduisit à les identifier avec les produits obtenus

par Wreden en hydrogénant la benzine et ses homologues par l'acide iodhydrique.

- » Nous en étions là de nos travaux, lorsque nous eûmes communication des recherches publiées tout récemment par MM. Beilstein et Kurbatow (Société chimique de Berlin, séance du 8 octobre 1880). Ces savants n'ont examiné que les parties les plus volatiles d'une variété de pétrole du Caucase, celles bouillant vers 100°, et sont arrivés à des résultats analogues aux nôtres.
- » Nous étant laissé devancer dans la publication de nos expériences, nous ne venons pas contester à MM. Beilstein et Kurbatow la priorité de la découverte, dans le pétrole du Caucase, des carbures saturés de Wreden. Nous ferons observer seulement que nos analyses, plus étendues que les leurs, confirment, en les généralisant, les conclusions des savants russes. Ce ne sont pas seulement les parties les plus volatiles des pétroles caucasiques qui contiennent des carbures saturés de la forme $\mathbb{C}^n \mathbb{H}^{2n}$, mais aussi les parties moyennes et lourdes, celles qu'on ne peut distiller qu'au moyen de la vapeur surchauffée.
- » Nous donnerons à ces carbures, qui forment une série très étendue, le nom de carbures parafféniques ou de paraffènes.
- » L'étude de l'action de la chaleur sur les paraffènes offre de l'intérêt. On sait déjà qu'au rouge vif ils fournissent en abondance des carbures benziniques Gⁿ H²ⁿ⁻⁶, de la naphtaline et un peu d'anthracène.
- » Au rouge sombre, à côté d'une certaine proportion de paraffènes non altérés, on trouve des produits qui s'unissent énergiquement au brome, et que l'acide sulfurique ordinaire convertit en polymères résineux.
- » Portés au rouge dans des tubes en fer, leur vapeur donne un abondant dépôt de noir de fumée qui obstrue rapidement le tube. Chose remarquable, ce bouchon de noir divisé est très ferrugineux dans toute sa masse, même au centre. Dans des tubes en cuivre, le même effet n'a pas lieu.
- » Le chlore, en présence d'un peu d'iode, donne des dérivés chlorés peu stables, qui ne peuvent être distillés sans décomposition, même dans le vide, et que la potasse alcoolique ou l'acétate de potasse en solution acétique transforme, même à froid, en produits ulmiques bruns.
- » Comme MM. Beilstein et Kurbatow, nous avons observé qu'il est difficile d'isoler par fractionnement des produits définis à points d'ébullition constants. La cause en est due, sans doute, au grand nombre d'isomères mélangés et dont on conçoit la possibilité en envisageant ces carbures comme dérivés de l'hexahydrure de benzine G⁶ H¹² par substitution à l'hydrogène de résidus forméniques Gⁿ H²ⁿ⁺¹. Nous sommes parvenus cependant

à séparer, à peu près, deux carbures définis, dont l'un bout entre 220° et 222°, l'autre entre 230° et 232°. La densité de vapeur de ce dernier conduit à une formule très voisine de G¹⁴H²⁸.

» Nous pensons avoir établi que nos recherches ont marché parallèlement à celles de MM. Beilstein et Kurbatow, et que ces savants ne verront aucun inconvénient à ce que nous continuions à travailler sur ce terrain nouveau, qui semble assez vaste pour suffire à l'activité d'un grand nombre de chercheurs. »

CHIMIE APPLIQUÉE. — Sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux.

Note de MM. MALLARD et Le CHATELIER, présentée par M. Daubrée.

- « A l'occasion d'études sur les explosions du grisou, nous avons été amenés à faire quelques observations sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux.
 - » Nous avons fait usage de deux procédés différents :
- » Le premier ne peut s'appliquer que lorsque la combinaison est accompagnée d'un changement de volume. On compare les volumes de mélange détonant et d'air qui remplissent à la même température un pyromètre en porcelaine. On arrive à comprendre la température d'inflammation du mélange gazeux entre deux nombres d'autant plus voisins qu'on a réussi à faire plus petites les variations de température du pyromètre.
- Dans un four à gaz ou à huile minérale, on place l'un à côté de l'autre un pyromètre à air et un tube en porcelaine dans lequel on fait passer le mélange gazeux.

1.	Hydrogè	ne (premie	r procédé	d'observatio	n).		
		**	•		,	Tempéra	ture
						d'inflamm comprise	
1º Hydrogène et oxy	ygène (o ^{lit} , 15	O, olit, 85	н)	8 y 8 a a via 3 a a	*,* * * * *	560° et	
ъ	. (olit, 3c	O, olit, 70	H)			552 et	569
19	(olit, 66	0, olit, 33	H)			5 30 et	5 32
2º Hydrogène et air (o	lit, 70 air et oli	^t , 30 H ou c	11t, 1470, oli	, 30 H, oltt,	553Az).	552 et	553
. (0	o ^{lit} , 30 air et o ^{li}	it, 70 H ou c	olit, o630, oli	t, 70 H, ott,	237 Az).	530 et	570
3º Hydrogène, oxygè	ne et acide ca	rbonique (o ^{lit} , 150, o ^{lit}	, 35 H, olit,	50 CO2).	562 et	592
	10 , L					560 et	5 95

- » L'inflammation, lorsqu'elle avait lieu, se produisait toujours sans intervalle de temps appréciable, dès que le mélange était introduit dans le pyromètre.
- » On voit que le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène fait explosion entre 552° et 569°; cette température ne s'abaisse que de 30° au plus lorsque la proportion d'oxygène augmente de moitié. L'addition de l'azote au mélange fait à peine varier la température d'inflammation. L'addition d'acide carbonique augmente un peu, mais très peu, la température d'inflammation.

II. — Oxyde de carbone (premier procédé d'observation).

	Température
	d'inflammation
	comprise entre
le carbone et oxygène (olit, 150, olit, 850)	630° et 650°
• (olit, 300, olit, 7000)	645° et 650°
• (olit, 700, olit, 3000)	650° et 680°
e carbone et air/olit go Air et olit 30 CO on olit 1/20 olit 30 CO	

1º Oxyde d

- » Le mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène détone à 647°,5 (à 2°,5 près); de grandes variations dans les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'oxygène ne produisent que des variations très faibles, sinon nulles, dans la température d'inflammation.
- » Le mélange avec l'azote ne fait que très peu varier la température d'inflammation. L'acide carbonique l'augmente très notablement.
- » Combustion lente. On a observé que la combinaison lente de l'oxyde de carbone peut se produire à des températures bien inférieures à celle de la combustion vive.
- » A 614°, la combinaison d'un mélange de 0,300 et 0,7000 se faisait, dans l'instant initial, à raison de 0,15 pour 100 à la seconde.
- » En réchaussant graduellement le même mélange dans le pyromètre et comparant les variations de volume du mélange avec celles de l'air d'un pyromètre à air, on a reconnu que la combustion lente commençait déjà à 477°; elle marchait, à cette température, à raison de 0,1 pour 100 environ par seconde.
- » En soumettant à la même expérience un mélange de 0,150, 0,3500 et 0,5000, on a vu la combustion lente commencer à 496°.
 - » Le même phénomène s'observe pour les mélanges explosifs formés par l'hydrogène.

III. - Hydrogène protocarboné.

- Les mélanges détonants préparés avec ce gaz présentent un phénomène très intéressant. Non seulement ils sont susceptibles de donner lieu à une combustion lente, mais encore, lorsqu'ils sont soumis à une certaine température, ils peuvent s'enflammer au bout d'un temps variable, d'autant plus long que la température est plus basse. Il n'y a donc pas, à proprement parler, pour ces mélanges, de température d'inflammation précise et bien déterminée.
- "C'est ainsi qu'un mélange de 0,700 et 0,30 hydrogène protocarboné, introduit dans le pyromètre, n'a fait explosion (1) qu'au bout de quelques secondes à 650°; à 600° l'explosion ne s'est pas produite du tout, mais il y a eu combustion lente. Dans le tube (second procédé d'observation) l'inflammation s'est produite à des températures variables, suivant les conditions de l'expérience et sans qu'on puisse bien apprécier les variations de ces conditions, entre 600° et 760°.
- » Un mélange contenant 0,300 et 0,70 de gaz a fait explosion dans le pyromètre entre 640° et 660°.
 - » Un mélange contenant 0,90 Air et 0,10 de gaz s'est enflammé entre 730° et 790°.
- » L'existence de ce retard apporté à la combustion vive nous avait paru pouvoir s'expliquer par la décomposition que l'hydrogène protocarboné subit sous l'influence de la chaleur.
- » Cependant nous nous sommes assurés que cette décomposition ne prend quelque importance qu'à des températures plus élevées que celles qui produisent l'inflammation.
- » De l'hydrogène protocarboné pur introduit dans le pyromètre est chauffé à 770°: il ne se produit pas de variation de volume sensible au bout d'un quart d'heure.
- » La même expérience est répétée à 962°: au bout d'une minute environ, on constate une dilatation de plus de 30 pour 100, qui reste ensuite stationnaire.
- » Malgré l'incertitude qui règne sur la température d'inflammation d'un mélange d'air et d'hydrogène protocarboné, nos expériences montrent clairement qu'elle n'est pas supérieure à 790° et que l'inflammation peut même se produire à des températures bien plus basses. Ce résultat paraît en contradiction avec des expériences anciennes et souvent répétées de Davy, qui a constaté qu'un semblable mélange placé dans une éprouvette

⁽¹⁾ Ces explosions sont bien plus violentes que celles des mélanges d'hydrogène et d'oxygène et remontent à travers les tubes capillaires les plus sins.

ne s'enflamme pas sous l'action d'un fer chauffé au blanc; il faut, pour produire l'explosion, que le fer soit en pleine combustion.

» Le fait constaté par Davy s'explique aisément par nos observations. Le gaz circulant autour du fer plongé dans l'éprouvette ne subit pas, pendant un temps suffisamment long, l'action de la température. Si au contraire on fait rendre très lentement le gaz dans un creuset de fer chauffé au rouge et renversé pour que le gaz soit forcé de rester en contact avec les parois, on constate que l'inflammation se produit au bout d'un temps plus ou moins long, suivant que le creuset est plus ou moins chaud. Le temps nécessaire pour l'inflammation peut dépasser dix secondes. »

PHYSIOLOGIE. -- De l'onde secondaire du muscle. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Vulpian.

- « Dans une Note présentée à l'Académie (Comptes rendus, 16 juin 1879, p. 1272), j'ai étudié le phénomène de la contracture musculaire consécutive à une excitation unique forte. J'ai fait depuis, sur le même sujet, des expériences qui me permettent de préciser la nature de cette contracture.
- » Si l'on prend un muscle d'écrevisse, très frais, et tendu par un poids faible (4gr par exemple), lorsqu'on excite ce muscle pendant une ou deux secondes par des courants d'induction forts et fréquents, on verra le muscle se relâcher dès que les excitations électriques auront cessé. Cependant ce relâchement n'est pas définitif. En effet, alors même qu'il n'y a plus aucune excitation électrique, au bout de quelques secondes de relâchement, le muscle se contracte de nouveau et revient plus ou moins complètement à son état tétanique.
- » Cette contraction secondaire dure quelquesois près d'une demi-minute, puis le muscle se relâche, et au bout d'une ou deux minutes il est complètement et définitivement relâché.
- » Nous avons donc là ce phénomène remarquable, d'un muscle qui, après que la contraction a tout à fait cessé, se contracte de nouveau sans qu'aucune excitation nouvelle vienne déterminer sa contraction.
- "Dans certains cas favorables, on voit bien comment se fait cette contraction secondaire: c'est par ondes successives, rythmées, progressives. Aussi proposé-je d'appeler cette contraction du muscle, consécutive à une excitation forte, onde secondaire du muscle, l'onde primitive résultant évidemment de l'excitation électrique qui a provoqué la contraction première.

- » La force avec laquelle s'opère la constriction du muscle dans cette contraction secondaire est peu considérable. Aussi le phénomène n'apparaît-il pas : 1° si l'excitation est faible; 2° si le muscle est fatigué; 3° si le poids est tant soit peu fort. Même avec des muscles de grande taille, je n'ai jamais pu inscrire au myographe l'onde secondaire dès que le poids dépassait 10gr.
- » Il est très probable que, quelle que soit l'intensité de l'excitation, cette onde secondaire existe. Elle ne se manifeste cependant dans le tracé myographique que si l'intensité de l'excitation est grande. Si en effet nous supposons que la contraction musculaire primitive a une force cent fois plus grande que la contraction musculaire secondaire, en diminuant la force de l'onde primitive on diminuera dans la même proportion la force de l'onde secondaire, tellement que cette onde sera alors impuissante à faire soulever au muscle le plus faible poids.
- » La contracture précédemment décrite n'est qu'une forme de cette onde secondaire.
- » Cette onde secondaire, faible, persistant une demi-minute après l'excitation électrique, nous explique comment des excitations successives, même en apparence inefficaces, rendent le muscle de plus en plus excitable, ainsi que je l'ai montré antérieurement (Comptes rendus, 1879, t. LXXXIX, p. 242).
- » En résumé, il y a, après chaque contraction musculaire, une modification du muscle telle, qu'il peut, sans excitation nouvelle, se contracter de nouveau. L'onde primitive est suivie d'une onde secondaire. Si celle-ci est difficile à constater, c'est que, la force du muscle étant alors extrêmement faible, les poids les plus faibles peuvent masquer le phénomène (¹). »

PATHOLOGIE. — Sur la contagion du furoncle. Note de M. E. TRASTOUR, transmise par M. Marey.

- « A l'appui des idées du D^r Löwenberg sur la contagion possible du furoncle d'individu à individu, je puis vous fournir les faits suivants :
- » En 1875, une religieuse, atteinte de rhumatisme articulaire chronique, au plus haut degré d'impotence et d'infirmités, eut un anthrax au siège. Cinq sœurs se succédaient et souvent se réunissaient auprès de la patiente, pour faire les pansements, vu la difficulté de la remuer.

⁽¹) Travail du laboratoire de M. Vulpian, à la Faculté de Médecine.

» Deux d'entre elles lavaient les plaies et aussi les linges des cataplasmes qu'on appliquait. L'une eut de suite des furoncles, excessivement douloureux, aux doigts et à une main; l'autre n'en eut qu'un à un doigt, mais il dura trois semaines et fut aussi très douloureux, avec fièvre.

» Deux autres sœurs eurent aussi des furoncles, l'une aux deux avantbras, l'autre au visage, toujours avec des douleurs très vives et de la fièvre.

» Quand ces accidents me furent annoncés, je fis prendre des précautions dans les soins donnés à la malade, et je condamnai hautement les cataplasmés, et encore plus le lavage des linges souillés.

» La cinquième infirmière n'eut pas d'accidents du même genre. Elle raconta qu'ayant, pendant la guerre, à l'ambulance du couvent, soigné un blessé qui avait un anthrax très grave, elle avait eu mal à tous les doigts. Par suite de cette expérience personnelle, elle avait pris, cette fois, la précaution de mettre les linges à tremper longtemps dans un grand bassin d'eau, et d'employer un morceau de bois pour les secouer dans l'eau et les nettoyer. »

TRAVAUX PUBLICS. — Sur l'emploi des machines perforatrices, suppriment l'emploi des matières explosives. Extrait d'une Lettre de M. Biver à M. Delesse (1).

« Les machines perforatrices, actuellement en usage pour le creusement des tunnels et des galeries de mines, mettent en œuvre des fleurets qui percent, dans le front d'attaque, un grand nombre de trous cylindriques légèrement divergents. Ces trous sont chargés à l'aide de matières explosives, poudre, fulmicoton, dynamite, etc., et ensuite tirés par séries : la roche est ainsi désagrégée, de manière à en rendre l'enlèvement facile; la quantité de substance explosive varie d'ailleurs suivant la nature de la roche. D'après des essais faits dans les mines de lignite des Bouches-du-Rhône, en 1873, il faut 1^{kg}, 87 de poudre de mine pour désagréger, dans ce système, 1^{mc} des calcaires lacustres moyennement durs du bassin de Fuveau : 1^{kg} de poudre de mine développant environ 270 000^{kgm}, il en résulte qu'il faut 504 900^{kgm} pour désagréger 1^{mc} desdits calcaires par l'explosion.

» D'un autre côté, M. J.-D. Brunton croit pouvoir compter, avec sa

⁽¹⁾ Voir Comptes rendus, t. XCI, p. 525: Sur la machine à tunnels de Brunton.

A la page 526, 1^{re} ligne, il faut lire 3550^{kg} par décimètre cube au lieu de par mètre cube.

machine à tunnels, dans les mêmes calcaires de Fuveau, sur un avancement de 0^m, 60 par heure, le tunnel ayant 2^m, 20 de diamètre et la machine recevant 30 chevaux-vapeur de force utilisable; cet avancement correspond à 2^{mc}, 28 désagrégés par heure, tandis que la force de 30 chevaux-vapeur représente par heure 8100000^{kgm}: ce serait, par conséquent, 3550000^{kgm} par mètre cube de roche désagrégée ou plus de sept fois la force de la poudre employée au même travail. Il y a donc lieu d'admettre que la part de force absorbée par les frottements, par les décompositions de force et par le mode d'agir particulier aux outils de M. Brunton, a été assez largement prévue.

» On peut faire un rapprochement curieux sur le coût relatif des deux agents de désagrégation, la poudre et le charbon : 1^{kg} de poudre de mine produit 270 000^{kg} et coûte 2^{fr}, 50; d'un autre côté, 1^{kg} de charbon fournit pratiquement, dans une machine puissante et perfectionnée, 1 chevalvapeur pendant une heure ou 270 000^{kgm} de force mécanique utilisable, et, en moyenne, coûte seulement o^{fr}, 025. On a donc sensiblement la même force mécanique utilisable pour le même poids des deux substances; mais le prix de revient de la poudre de mine est le centuple de celui du charbon. »

M. Puseux fait hommage à l'Académie, au nom de M. John Casey, d'un Mémoire intitulé On cubic transformations.

« Ce travail étendu, qui a paru dans la Collection des Mémoires de l'Académie royale d'Irlande, renferme un grand nombre de propositions intéressantes, relatives à la théorie des courbes du troisième ordre; il ajoutera certainement à la réputation d'habile géomètre que l'auteur s'est déjà acquise par ses travaux antérieurs. »

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES RECUS DANS LA SÉANCE DU 15 NOVEMBRE 1880.

Description des machines et procédés pour lesquels des brevets d'invention ont été pris sous le régime de la loi du 5 juillet 1844, publiée par les ordres de M. le Ministre de l'Agriculture et du Commerce; t. XIX (I^{re} et II^e Parties), nouvelle série. Paris, Impr. nationale, 1880; 2 vol. in-4°.

Exposition universelle de Melbourne en 1880. France. Notices sur les Dessins, Modèles et Ouvrages relatifs aux Services des Ponts et Chaussées, des Mines, des Bâtiments civils et Palais nationaux, réunis par les soins du Ministère des Travaux publics. Paris, Impr. nationale, 1880; in-8° relié.

Melbourne universal exhibition, 1880. France. Notices on the Designs, Models and Works pertaining to the Services of the « Ponts et Chaussées », the Mines and the public Edifices and national Palaces, collected by the Ministry of public Works. Translated by David Coales. Paris, National Press, 1880; in-8° relié.

Mémoires et Bulletins de la Société de Médecine et de Chirurgie de Bordeaux; année 1879. Paris, G. Masson; Bordeaux, Féret et fils, 1880; in-8°.

MARIUS FONTANE. Histoire universelle. Inde védique (de 1800 à 800 av. J.-C.). Paris, A. Lemerre, 1881; in-8°. (Présenté par M. de Lesseps.)

F. Musany. Le dressage méthodique et pratique du cheval de selle. Paris, J. Dumaine, 1879; in-8°. (Présenté par M. Alph. Milne Edwards.)

F. Musany. Conseils pour le dressage des chevaux difficiles. Paris, J. Dumaine, 1880; in-8°. (Présenté par M. Alph. Milne Edwards.)

OEuvres du docteur Jules Guérin; 2° et 3° livraisons. Paris, au bureau de la publication, rue de Vaugirard, 46, 1880; 1 vol. in-8°, avec Atlas in-4°. (Présenté par M. de Quatrefages.)

Note sur la région diamantifère de l'Afrique australe; par M. M. CHAPER. Paris, G. Masson, 1880; in-8°. (Présenté par M. Friedel.)

Bulletin de la Société des Sciences naturelles de Neuchâtel; t. XII, 1er cahier. Neuchâtel, impr. Wolfrath et Metzner, 1880; in-8°.

De l'utilité de la vérification du lait; par Eug. MARCHAND. Rouen, impr. Cagniard, 1880; br. in-8°.